



# Nanocristaux optiquement non linéaires pour des applications en imagerie biologique : synthèse et caractérisations d'iodate de fer en microémulsions

Moustafa El Kass

## ► To cite this version:

Moustafa El Kass. Nanocristaux optiquement non linéaires pour des applications en imagerie biologique : synthèse et caractérisations d'iodate de fer en microémulsions. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENA027 . tel-00678462

**HAL Id: tel-00678462**

**<https://theses.hal.science/tel-00678462>**

Submitted on 13 Mar 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences pour l'Ingénieur**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Moustafa EL KASS**

Thèse dirigée par **Mme Christine GALEZ** et **M. Dominique FONTVIEILLE**

codirigée par **M. Yannick MUGNIER**

préparée au sein du **Laboratoire Systèmes et Matériaux pour la Mécatronique**

dans **l'École Doctorale Sciences et Ingénierie des Systèmes de L'environnement et des Organisations**

## **Nanocristaux optiquement non linéaires pour des applications en imagerie biologique : synthèse et caractérisations d'iodate de fer en microémulsions**

Thèse soutenue publiquement le **7 décembre 2011**,  
devant le jury composé de :

**Mme Nancy LAUTH DE VIGUERIE**

Professeur, Université Paul Sabatier, Rapporteur

**M. Fabien GRASSET**

Maître de Conférences, Université de RENNES 1, Rapporteur

**M. Hamid ELAISSARI**

Directeur de Recherches, Université Claude Bernard, Président

**Mme Christine GALEZ**

Professeur, Université de Savoie, Directeur de thèse

**M. Dominique FONTVIEILLE**

Professeur, Université de Savoie, Directeur de thèse

**M. Yannick MUGNIER**

Maître de conférences, Université de Savoie, Co-directeur de thèse





*À mes très chers parents Chafika et Hasan El Kass*



## *Dédicaces*

*À ma mère **Chafika FHAILY** et mon père **Hasan EL KASS** : c'est du profond de mon cœur que je vous adresse ce mémoire, une mention très spéciale pour vous, car sans votre support rien n'aurait été possible. Je vous remercie pour toutes les prières à mon attention, pour m'avoir fortement soutenu durant ces trois années et de toujours m'avoir remonté le moral surtout pendant la période de rédaction. Je remercie ma mère qui a pu bloquer quelques jours de travail pour venir à ma soutenance de thèse. Je suis très fier de vous !*

*De plus, je suis très reconnaissant des forts encouragements et aides de la part de mes très chères sœurs **Rihab** et **Sara EL KASS** à qui je dédie aussi ce travail. Je tiens à remercier aussi mon beau-frère **Marwan EL DELI** pour ses grandes qualités humaines et nos discussions téléphoniques. Je n'oublie pas de dédier ce travail aussi aux deux petits : **Omar** et **Hamza EL DELI**.*

*Je remercie également du fond de mon cœur ma très chère tante **Hafsa FHAILY** qui a pu faire le déplacement pour ma soutenance de thèse et à qui je dédie aussi ce travail.*

*Une pensée aussi pour mon petit frère **Bilal EL KASS** disparu trop tôt.*



## *Remerciements*

*Ce mémoire conclue les travaux de ma thèse effectuée pendant 3 ans (et deux mois et sept jours !) au sein du laboratoire SYstèmes et Matériaux pour la MEcatroniquE (SYMME). Je tiens à remercier sincèrement tous ceux qui de près ou de loin, se sont intéressés à cette thèse et m'ont apporté leur soutien.*

*J'exprime tout d'abord mes plus sincères gratitudes à ma directrice de thèse **Mme Christine GALEZ** et mon co-directeur **M. Yannick MUGNIER** qui m'ont accueilli dans leur groupe de recherche et m'ont permis de réaliser cette thèse. Je leur suis très reconnaissant pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant d'encadrer mon travail doctoral, pour leurs multiples conseils et pour tout le temps qu'ils ont consacré à diriger cette recherche. J'aimerais également leur dire à quel point j'ai apprécié leur sympathie, leur gentillesse et leur fort soutien surtout dans les moments de doute mais aussi pour la bonne ambiance qui règne dans ce groupe grâce à leur forte contribution. Je n'oublie pas leurs très grandes qualités humaines, la forte disponibilité qu'ils ont pu m'accorder et leur aide précieuse dans les domaines de l'optique et de la cristallographie ainsi que pour les corrections de mon manuscrit de thèse et de ma présentation orale.*

*Mes très vifs remerciements vont également à mon deuxième directeur **M. Dominique FONTVIEILLE** pour le plaisir que j'ai eu à travailler avec lui. Je le remercie pour toutes nos discussions très constructives et enrichissantes mais aussi pour m'avoir fait partager ses connaissances dans le domaine de biologie.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à **M. Ronan LE DANTEC** qui a développé (dans sa chambre toute noire !) la technique optique HRS que j'ai utilisée durant ces trois années. Je tiens aussi à le remercier pour tout le temps passé avec moi pour m'expliquer le fonctionnement de cette « manipe » et pour toutes nos autres discussions ô combien enrichissantes.*

*Je remercie chaleureusement tous les membres de mon jury de thèse : **M. Hamid ELAISSARI** pour avoir accepté la présidence de mon jury et pour nous avoir fait partager ses connaissances chimiques. S'associent également à ces remerciements, ma responsable de Master 2 à l'université Paul Sabatier **Mme Nancy DE VIGUERIE** que j'ai eu le plaisir de revoir et pour ces précieuses remarques en tant que rapporteur de mon travail de thèse, ainsi*



que **M. Fabien GRASSET** pour avoir bien voulu superviser ce travail et pour tous ses conseils sur la diffraction des rayons X.

Un grand merci aussi à **Rachid HADJI** et **Laurent BADIE** de l'université Henri Poincaré à Nancy pour le temps qu'ils ont passé à réaliser les images MET de nos nanoparticules. Je tiens aussi à les remercier pour leurs amitiés.

Je remercie également **M. Didier ROUXEL** de l'institut Jean Lamour que j'ai eu la chance de rencontrer et pour les discussions à propos de mon sujet.

Je remercie vivement **M. Jean Christophe MARTY** pour m'avoir formé sur la technique de diffraction des rayons X et pour son fort soutien et aide technique. Je n'oublierai pas d'adresser mes sincères remerciements à **Mme Sandrine BEAUQUIS** pour m'avoir formé à la microscopie électronique à balayage, à **Mme Christiane DURAND** pour sa responsabilité du service hygiène et sécurité des salles de chimie et **M. Jérôme ANGLADE** pour tous ses conseils en informatique.

Je souhaite également adresser mes remerciements les plus sincères aux secrétaires du laboratoire SYMME, **Mme Christelle DAVANZO** et **Mme Nassika LAOUICI** qui m'ont toujours réclamé avec le sourire, les divers documents et renseignements (j'ai toujours des soucis à comprendre comment marche la sécurité sociale mais bon !!!). Je n'oublierai pas leurs grandes contributions à l'organisation du pot de ma soutenance.

Je remercie également tous mes collègues de la salle de cuisine chimique en particulier **Cécile JOULAUD** avec qui j'ai aussi eu le plaisir de partager la salle d'optique et de faire quelques expériences nécessaires pour la rédaction de ce mémoire, **Gareth CLARKE** et **Marc DUBLED** avec qui j'ai partagé des moments inoubliables. Je les remercie tous pour avoir rendu cette période très agréable et enrichissante. Je n'oublie pas de remercier **Julien ESCHBACH** pour ses conseils avant ma présentation orale, mon collègue **Rachid LADJ** du LAGEP à Lyon pour ses visites et nos discussions enrichissantes. J'exprime aussi mes vifs remerciements à **Sylvie VIBOUD** pour nos discussions et premières expériences sur les bactéries.

Je souhaite également remercier spécialement mon collègue de bureau **Fabien DEGRE** pour ses conseils très enrichissants et pour son soutien moral. Je tiens à le remercier aussi pour nos nombreuses séances de GYM. Je tiens aussi à remercier

*Jonathan RAUJOL-VEILLE et Mathieu VAUTROT qui ont rendu notre bureau plus vivant et avec qui j'ai partagé des moments sacrés et inoubliables. Je n'oublie pas de remercier fortement tous les doctorant(e)s du laboratoire SYMME en particulier **Imed NASRI** et **Nathalie BAUDET** pour leurs visites presque journalières dans le bureau. Je tiens à remercier aussi **Laurent BIZET** pour nos discussions assez puissantes quelque fois !*

*J'exprime aussi mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire SYMME qui ont aussi rendu cette période très agréable.*

*Je remercie également **Mme Christelle KASPARIAN** et **M. Luigi BONACINA** du Gap-Biophotonics à Genève chez qui j'ai eu la chance d'approcher la microscopie optique non-linéaire.*

*Au cours de ces trois années, j'étais aussi moniteur à l'IUT d'ANNECY et j'aimerais dans ce contexte remercier vivement **M. Guillaume POULET** et **M. Marc LOMELLO** pour avoir accepté d'encadrer et guider mon travail de monitorat. Je les remercie également pour leurs gentillesse, leurs disponibilités et pour tous leurs conseils. Je tiens à remercier aussi **M. Yves ZOLNIEROWSKI**, pour son aide précieuse dans le domaine de la radioactivité, **Mme Sandrine BEAUQUIS** pour sa grande disponibilité, ses réponses à mes questions en chimie et pour m'avoir informé sur les déroulements des TP et aussi **Mme Nathalie FERRARI** pour son soutien technique. Un grand merci à tous les personnels de l'IUT en particulier le directeur du département MPH **M. Philippe GALEZ** pour la confiance qu'ils m'ont accordée.*

*J'exprime également mes forts remerciements à mon oncle **Rafaat FHAYLI** et sa femme **Salima RIDA** qui n'ont pas arrêté de me supporter pendant ces trois années. Je tiens aussi à remercier mes tantes, mes oncles, mes cousines et mes cousins, en particulier **Wassim** et **Karim FHAYLI** pour leur soutien, leur présence à ma soutenance de thèse et pour leur contribution à l'organisation du pot.*

*Je souhaite également remercier mes amis **Ahmad KHODER** et **Abdallah TOUT** qui ont pu faire le déplacement pour ma soutenance. Je remercie aussi **Bandar FHAYLI** et **Firas EL HAJJ** pour leur soutien.*

***Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin !!!***  
**E.Chargaff**







# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>I. NANOCRISTAUX POUR L'OPTIQUE NON-LINEAIRE ET MICROEMULSIONS – ETAT DE L'ART .....</b>	<b>6</b>
I.1. INTRODUCTION .....	6
I.2. NOTIONS D'OPTIQUE NON LINEAIRE .....	6
I.2.1. Modélisation des matériaux diélectriques - Notions .....	6
I.2.2. Polarisation et susceptibilité électriques non linéaires .....	8
I.2.3. Doublement de fréquence ou « Génération de second harmonique (GSH) » .....	9
I.2.3.1. Accord de phase en milieu biréfringent .....	13
I.2.3.2. Quasi-accord de phase .....	13
I.3. NANOCRISTAUX A PROPRIETES OPTIQUES NON LINEAIRES POUR DES APPLICATIONS MEDICALES .....	14
I.3.1. L'iodate de fer $Fe(IO_3)_3$ .....	15
I.3.1.1. Structure cristallographique de l'iodate de fer .....	16
I.3.1.2. Propriétés magnétiques .....	18
I.3.2. Méthodes de synthèse de l'iodate de fer $Fe(IO_3)_3$ .....	18
I.3.2.1. Synthèse par simple co-précipitation .....	18
I.3.2.2. Synthèse hydrothermale .....	20
I.4. SYNTHESE DE NANOMATERIAUX EN MICROEMULSIONS INVERSES - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	22
I.4.1. Les différentes classes de tensioactifs .....	23
I.4.2. Modifications des propriétés interfaciales et auto-assemblage des surfactants .....	26
I.4.2.1. La concentration micellaire critique (CMC) .....	26
I.4.2.2. Auto-assemblage de tensioactifs en milieux aqueux .....	27
I.4.3. Emulsions et Microémulsions .....	30
I.4.3.1. Structure du cœur aqueux d'une microémulsion inverse .....	31
I.4.3.2. Auto-assemblage des tensioactifs dans les systèmes ternaires (tensioactif/huile/eau) .....	32
I.4.4. Microémulsions inverses : Milieu confiné pour la synthèse de nanomatériaux .....	33
I.4.4.1. Contrôle de la taille des nanoparticules en microémulsions .....	36
I.4.4.2. Des nanoparticules aux nanofils .....	41
I.5. CONCLUSION .....	47
<b>II. SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE NANOCRISTAUX D'IODATE DE FER DANS LE SYSTEME TERNAIRE (AOT/ALCANE/EAU) .....</b>	<b>50</b>
II.1. INTRODUCTION .....	50
II.2. LE SODIUM BIS(2-ETHYLHEXYL) SULFOSUCCINATE (Na(AOT) : STRUCTURE, FORME ET DIAGRAMME TERNAIRE .....	51
II.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE SYNTHESE DE $Fe(IO_3)_3$ PAR VOIE MICELLAIRE .....	54
II.3.1. Réactifs .....	54
II.3.2. Optimisation des conditions expérimentales de synthèse .....	55
II.3.2.1. Choix d'une composition initiale dans le diagramme AOT/isooctane/eau .....	55
II.3.2.2. Choix d'une température de synthèse .....	57
II.4. ETUDE DE LA FORMATION DE L'IODATE DE FER PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE .....	58
II.5. DIFFUSION HYPER-RAYLEIGH (HRS) : UNE NOUVELLE APPROCHE POUR LE SUIVI IN-SITU DE LA CRISTALLISATION ET DE LA CROISSANCE DES NANOCRISTAUX D'IODATE DE FER .....	64
II.5.1. Mesure du signal HRS en continu .....	65
II.5.2. Sensibilité et stabilité du signal HRS .....	66
II.5.3. Fluctuations du signal HRS .....	67
II.5.4. Possibles contributions au signal HRS mesuré .....	69
II.6. CINETIQUES DE CRISTALLISATION ET MECANISME DE CROISSANCE DES NANOBATONNETS DE $Fe(IO_3)_3$ ....	70
II.6.1. Introduction .....	70
II.6.2. Etude préliminaire .....	70
II.6.3. Etude détaillée d'une cinétique de cristallisation .....	71
II.6.4. Influence des conditions expérimentales sur les cinétiques de cristallisation des nanobâtonnets ....	76
II.6.4.1. Influence de la température .....	76
II.6.4.2. Influence du nombre de micelles .....	77
II.6.4.3. Influence de la nature de la phase continue (solvant organique) .....	78
II.6.4.4. Influence du rapport molaire W .....	79
II.6.5. Cristallisation et mécanisme de croissance proposé pour les nanobâtonnets de $Fe(IO_3)_3$ .....	80
II.7. CONCLUSION .....	82

<b>III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE NANOCRISTAUX D'IODATE DE FER DANS LE SYSTÈME QUATERNAIRE (TRITON X-100/HEXAN-1-OL/CYCLOHEXANE/EAU).....</b>	<b>83</b>
III.1. INTRODUCTION.....	83
III.2. LE TRITON X-100 : UN TENSIOACTIF DE NATURE NON IONIQUE.....	84
III.2.1. <i>Structure et propriétés</i> .....	84
III.2.2. <i>Choix du tensioactif non ionique</i> .....	85
III.3. TRITON X-100/HEXAN-1-OL/CYCLOHEXANE/EAU : UN SYSTÈME MICELLAIRE QUATERNAIRE .....	86
III.3.1. <i>Rôle du co-tensioactif</i> .....	86
III.4. SYNTHÈSE DE $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ DANS LE SYSTÈME QUATERNAIRE (TRITON X-100/HEXAN-1-OL/CYCLOHEXANE/EAU).....	88
III.4.1. <i>Procédure expérimentale</i> .....	88
III.4.1.1. Réactifs.....	88
III.4.1.2. Techniques de caractérisations .....	88
III.4.1.3. Conditions de la synthèse .....	89
III.4.2. <i>Croissance et cristallisation des nanobâtonnets d'iodate de fer à température ambiante</i> .....	92
III.4.3. <i>Etude de la synthèse de l'iodate de fer en fonction de la température</i> .....	97
III.4.3.1. Point de trouble du Triton X-100.....	97
III.4.3.2. Stabilité thermique d'une solution micellaire de Triton à $W=7$ .....	98
III.4.3.3. Croissance et cristallisation des nanobâtonnets d'iodate de fer à $80^\circ\text{C}$ .....	99
III.4.3.4. Synthèse de l'iodate de fer dans des systèmes riches en eau .....	101
III.4.4. <i>Discussion</i> .....	102
III.5. INFLUENCE DES TENSIOACTIFS ET DE LA TEMPÉRATURE DE SYNTHÈSE SUR LES PARAMÈTRES DE MAILLE DE $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ .....	104
III.6. CONCLUSION.....	107
<b>IV. STABILITÉ CHIMIQUE DE NANOCRISTAUX D'IODATE DE FER EN SOLUTIONS – ESSAIS D'ENCAPSULATION PAR LA SILICE <math>\text{SiO}_2</math>.....</b>	<b>108</b>
IV.1. INTRODUCTION .....	108
IV.2. STABILITÉ DES NANOCRISTAUX D'IODATE DE FER DANS DIFFÉRENTS MILIEUX DE CULTURE .....	110
IV.2.1. <i>Tests de stabilité dans le PBS et le DMSO</i> .....	110
IV.2.2. <i>Tests de stabilité dans le HBSS et le sérum</i> .....	111
IV.3. ÉTUDE DE LA STABILITÉ DES DISPERSIONS AQUEUSES D'IODATE DE FER EN FONCTION DU PH .....	112
IV.3.1. <i>Techniques de caractérisation</i> .....	112
IV.3.1.1. Systèmes à ultrasons.....	112
IV.3.1.2. Mesure du Potentiel Zêta (PZ).....	113
IV.3.2. <i>Protocole expérimental de préparation des dispersions de nanocristaux pour la mesure du potentiel zêta</i> .....	115
IV.4. EFFET DES ULTRASONS SUR LES DISPERSIONS DE NANOCRISTAUX .....	116
IV.5. ÉTUDE DES DISPERSIONS AQUEUSES D'IODATE DE FER EN FONCTION DU PH .....	117
IV.5.1. <i>Stabilité des dispersions de nanobâtonnets cristallisés</i> .....	117
IV.5.2. <i>Stabilité des dispersions de nanoparticules amorphes</i> .....	119
IV.5.3. <i>Conclusion</i> .....	120
IV.6. ENCAPSULATION DES NANOPARTICULES AMORPHES EN MICROEMULSIONS PAR UNE COUCHE NANOMETRIQUE DE SILICE .....	120
IV.6.1. <i>Introduction</i> .....	120
IV.6.2. <i>Procédure expérimentale</i> .....	122
IV.6.2.1. Réactifs.....	122
IV.6.2.2. Techniques de caractérisations .....	122
IV.6.3. <i>Encapsulation en milieu basique</i> .....	122
IV.6.4. <i>Encapsulation en milieu acide</i> .....	127
IV.7. CONCLUSION.....	129
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>131</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>137</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>144</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE .....</b>	<b>145</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>153</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**





## INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, l'intérêt porté aux nanosciences et nanotechnologies n'a cessé d'augmenter et le nombre de groupes scientifiques travaillant dans ce domaine augmente aussi régulièrement.<sup>i</sup> L'évolution du nombre d'articles dans ce domaine croît d'une façon exponentielle depuis le milieu des années 90.<sup>ii</sup> Ce domaine regroupe toutes les études portant sur des objets et/ou des systèmes se situant à l'échelle nanométrique c'est-à-dire entre 1 et 100 nm. À cette échelle, ces derniers peuvent en effet acquérir de nouvelles propriétés avec des effets de taille observés<sup>iii</sup> par exemple en optique, chimie catalytique, mécanique et magnétisme. Ces propriétés peuvent être totalement différentes de celles des systèmes massifs ou des atomes et molécules isolés. Le superparamagnétisme des oxydes de fer, le comportement métallique ou semi-conducteur des nanotubes de carbone et les propriétés de fluorescence des boîtes quantiques font partie des exemples bien référencés. D'autres applications et perspectives aux frontières de la chimie, physique, médecine, biologie, électronique,....., sont très encourageantes et parmi les nombreuses voies en développement on pourrait citer les nanocomposites contre le feu ou à propriétés de barrière aux gaz, les dispositifs d'affichage, les nanoparticules pour la protection électromagnétique et pour le diagnostic médical...

Dans la plupart des cas, synthétiser des nanoparticules de taille et de morphologie bien contrôlées est nécessaire au développement de ces nouvelles applications. Ce travail s'intéresse plus particulièrement aux domaines biologique et médical. Les nanoparticules peuvent pénétrer plus facilement les cellules, les tissus et nos organes que des particules micrométriques. Ainsi, l'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées comme marqueurs optiques spécifiques en imagerie biologique pourrait ouvrir de nouvelles voies pour le traitement et le diagnostic précoce de certains cancers. Depuis l'utilisation des premières molécules organiques fluorescentes (e.g. GFP<sup>iv</sup>), différents types de nanoparticules semi-conductrices (e.g. CdSe, CdS et ZnS) et d'oxydes (SiO<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dopés par des ions de terre rares ont été étudiés et leur efficacité et potentialité comme marqueurs fluorescents pour la détection d'entités biomoléculaires ou pour l'étude de cellules vivantes ont été démontrées. Parallèlement à ces travaux, sont apparues depuis quelques années des études portant sur

---

<sup>i</sup> <http://www2.cnrs.fr/presse/journal/2477.htm>

<sup>ii</sup> <http://www.nanotrendchart.org/>

<sup>iii</sup> <http://www2.cnrs.fr/presse/journal/2477.htm>

<sup>iv</sup> GFP : Green Fluorescent Protein

l'utilisation des propriétés Optiques Non Linéaires (ONL) de nanosondes exogènes pour la microscopie multiphotonique.

Ainsi, la génération de second harmonique, en particulier, s'est révélée être un outil prometteur pour l'imagerie à deux photons. En effet, si les marqueurs fluorescents, tels que les boîtes quantiques semi-conductrices "*Quantum Dots*" (QDs), génèrent une intensité de fluorescence plus importante que l'intensité observée en génération de second harmonique par les nanocristaux ONL de même taille, cette intensité de fluorescence souffre fréquemment de clignotement (« *blinking* »). Une limitation supplémentaire importante des marqueurs fluorescents, en particulier pour les molécules organiques, est leur faible tenue au rayonnement lumineux : ils se détériorent par photo-blanchiment, ce qui n'est pas le cas des nanoparticules ONL. Par ailleurs, le principe de fonctionnement des marqueurs ONL repose sur un processus non résonant, contrairement aux marqueurs fluorescents, ce qui est un avantage pour le choix de la longueur d'onde d'excitation. Cela permet ainsi d'augmenter la profondeur d'imagerie dans les échantillons biologiques en choisissant des longueurs d'onde dans le proche infrarouge.

Dans ce cadre, notre objectif est le développement, en collaboration avec le Centre Alpin de Recherche sur les Réseaux Trophiques des Ecosystèmes Limniques (CARTEL, Unité Mixte de Recherche INRA-Université de Savoie), de nouvelles nanosondes susceptibles d'être utilisées comme marqueurs spécifiques en imagerie ONL, par exemple pour la détection de bactéries indicatrices de la qualité des eaux (lacs, rivières, eaux thermales) sur la base de leur spécificité génétique et fonctionnelle. La biocompatibilité du produit étudié doit être aussi prise en compte que ce soit du point de vue environnemental ou du point de vue des applications possibles en biologie cellulaire (en particulier pour les études *in-vivo*). Ce travail de thèse s'est déroulé dans le cadre du projet NAOMI (NAno-sOndes Multifonctionnelles pour l'Imagerie) soutenu par une allocation de recherche doctorale du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et par une subvention INTERREG franco-suisse. Il réunit trois laboratoires français (SYMME<sup>v</sup>, CARTEL<sup>vi</sup> et LAGEP<sup>vii</sup>), quatre groupes suisses (ISIC<sup>viii</sup>, CHUV<sup>ix</sup>, GAP-Biophotonics et le département de pathologie de

---

<sup>v</sup> Laboratoire SYstèmes et Matériaux pour la MEcatronique, Annecy le Vieux, France

<sup>vi</sup> Centre Alpin de Recherche sur les Réseaux Trophiques et Ecosystèmes Limniques, Thonon-les-Bains, France

<sup>vii</sup> Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés, Villeurbanne, France

<sup>viii</sup> Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques, EPEL, Lausanne, Suisse

<sup>ix</sup> Centre Hospitalier Universitaire Vaudois, Institut Universitaire de Pathologie de Lausanne

l'Université de Genève) et deux partenaires industriels (AAA<sup>x</sup> et Epithelix<sup>xi</sup>). Il s'inscrit dans un travail engagé depuis quatre ans au sein de l'équipe Matériaux fonctionnels du Laboratoire SYMME visant la synthèse et la caractérisation de nanoparticules d'iodate de fer.

Dès sa « découverte » en 1869, l'iodate de fer  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  a été mentionné comme un composé utilisable dans le domaine médical ; ces premières études n'ont pas mentionné d'effets graves ou secondaires sur la santé humaine. En 1976, un groupe de chercheurs des *Bell Labs* a montré que l'iodate de fer obtenu par coprécipitation de l'acide iodique et du nitrate de fer en solution aqueuse possède, à température ambiante, des propriétés paramagnétiques et un fort rendement en génération de second harmonique (*Second Harmonic Generation* ou SHG). Les premières études portant sur  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  au laboratoire SYMME ont montré que la synthèse par coprécipitation conduit à des agglomérats de nanoparticules de tailles variables, non compatibles avec les applications visées. L'équipe s'est alors tournée vers une autre méthode de synthèse connue dans la littérature pour permettre un contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules : la synthèse en microémulsion inverse.

Les microémulsions inverses, formées de nanogouttelettes d'eau dispersées dans une phase organique, ont en effet été utilisées comme nanoréacteurs pour la synthèse d'une large gamme de nanoparticules de taille et de forme contrôlées : oxydes, sels métalliques et semi-conducteurs. Ce travail de thèse correspond à l'application de cette technique pour la synthèse et l'enrobage de nanoparticules de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  de taille compatible avec une internalisation dans les microorganismes ou cellules marqués ainsi qu'à la caractérisation des produits obtenus.

Dans le chapitre 1, nous rappelons tout d'abord des notions d'optique non linéaire avant de dresser un état de l'art des nanocristaux ONL utilisés en raison de leur fort rendement en SHG pour les applications en imagerie médicale, dont l'iodate de fer  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  fait partie. La structure cristallographique, les propriétés magnétiques et les méthodes de synthèse du matériau développées au laboratoire SYMME sont détaillées par la suite. Enfin, nous présentons une étude bibliographique portant sur la synthèse de nanomatériaux en microémulsions inverses en insistant sur les mécanismes de croissance et les différents paramètres influençant la forme et la taille finale des produits ainsi obtenus.

---

<sup>x</sup> Advanced Accelerator Applications, Saint-Genis Pouilly, France, Genève

<sup>xi</sup> Entreprise de biotechnologie spécialisée en ingénierie tissulaire, Genève

Le chapitre 2 est consacré à l'étude de la synthèse de nanoparticules d'iodate de fer  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  en microémulsions inverses basées sur un tensioactif anionique, l'AOT, dans des systèmes ternaires AOT/alcanes/eau. Dans un premier temps, nous décrivons le protocole de synthèse ainsi que l'optimisation des conditions expérimentales. La suite du chapitre porte sur une étude approfondie des cinétiques de nucléation et de croissance de ces nanomatériaux en microémulsions inverses. Nous avons d'abord mis en évidence par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible que la réaction chimique de co-précipitation est particulièrement lente. Le mécanisme de croissance des nanocristaux à partir de nanoparticules primaires amorphes est ensuite étudié par une combinaison de plusieurs techniques expérimentales ( $\text{DRX}^{\text{xiii}}$ ,  $\text{MET}^{\text{xiv}}$ ,  $\text{DLS}^{\text{xv}}$  et  $\text{HRS}^{\text{xvi}}$ ). Le banc de caractérisation HRS récemment développé au laboratoire SYMME permet de mesurer l'intensité à  $2\omega$  (avec  $\omega$  : pulsation de l'onde fondamentale incidente) de la lumière incohérente diffusée par les nanoparticules ONL en microémulsions inverses permettant ainsi de détecter *in-situ* la cristallisation de ces dernières. Cette technique permet également de déterminer l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la cinétique de cristallisation des nanoparticules formées. Nous montrons ainsi que la formation des nanoparticules cristallisées a lieu selon un mécanisme d'agrégation et de cristallisation non classique, conduisant à des nanobâtonnets cristallisés.

Dans le chapitre 3, nous passons de l'étude d'un système ternaire vers celle d'un système quaternaire (Triton X-100/hexan-1-ol/cyclohexane/eau) pour lequel l'utilisation d'un tensioactif non ionique (le Triton X-100) a pour but de diminuer les forces d'interactions entre les nanoparticules primaires amorphes et l'AOT, un tensioactif anionique. Comme dans le chapitre 2, nous décrivons les études concernant les cinétiques de croissance et de cristallisation. Cependant, nous détaillons dans ce cas l'effet de la température sur la morphologie et la polydispersité des particules finales. Des affinements des paramètres de maille des nanocristaux de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  obtenus dans différentes conditions montrent que la température influence fortement les cinétiques de formation des particules finales et que ces cinétiques sont aussi à relier aux interactions organique-inorganiques à l'interface particules/tensioactifs.

---

<sup>xiii</sup> Diffraction de Rayons X

<sup>xiv</sup> Microscopie Electronique en Transmission

<sup>xv</sup> *Dynamic Light Scattering* ou diffusion dynamique de la lumière

<sup>xvi</sup> Hyper-Rayleigh Scattering

Enfin, le dernier chapitre concerne l'étude de la stabilité de ces nouveaux nanomatériaux dans les milieux physiologiques et l'enrobage par une couche nanométrique de silice des nanoparticules primaires par la méthode de Stöber (technique de type sol-gel) adaptée aux microémulsions inverses. Cette partie du travail a pour but d'augmenter la stabilité colloïdale, la biocompatibilité et la protection des nanoparticules de l'environnement extérieur. Le choix de la silice s'explique aussi par les nombreuses voies de fonctionnalisation aujourd'hui rapportées dans la littérature afin de développer ultérieurement des marqueurs spécifiques.



**CHAPITRE I : NANOCRISTAUX POUR L'OPTIQUE  
NON-LINEAIRE ET MICROEMULSIONS – ETAT DE L'ART**





# **I. NANOCRISTAUX POUR L'OPTIQUE NON-LINEAIRE ET MICROEMULSIONS – ETAT DE L'ART**

## **I.1. Introduction**

Ce chapitre présente dans un premier temps la structure et les différentes propriétés de l'iodate de fer ainsi que des généralités sur les propriétés optiques non linéaires sous-jacentes à l'ensemble de ce travail. Les différentes méthodes expérimentales déjà utilisées au sein du laboratoire pour la synthèse de cristaux d'iodate de fer comme la synthèse par co-précipitation et par voie hydrothermale sont ensuite décrites. La dernière partie concerne une bibliographie sur la technique de synthèse des nanomatériaux en microémulsions inverses et l'utilisation de ces « microréacteurs » comme gabarit pour contrôler les tailles et formes des nanoparticules ainsi obtenues. L'obtention de nanostructures unidimensionnelle 1-D (nanobâtonnets et nanofils) et les mécanismes de croissance de telles structures en microémulsions inverses sont aussi détaillés.

## **I.2. Notions d'optique non linéaire**

### **I.2.1. Modélisation des matériaux diélectriques - Notions**

Les liaisons chimiques mises en jeu dans les matériaux diélectriques sont des liaisons ioniques, covalentes, ionocovalentes ou enfin de type liaison hydrogène ou de Van der Waals. L'application d'un champ électrique à un tel matériau induit un déplacement des charges dites liées présentes dans le matériau sur de très courtes distances. Cet effet dépend, bien évidemment, du matériau, de l'intensité et de la fréquence du champ électrique et de la température. Le déplacement de ces charges liées fait apparaître des moments dipolaires électriques microscopiques<sup>i</sup>, conduisant à la notion macroscopique de polarisation du matériau définie comme la densité volumique de moments dipolaires électriques ou moment dipolaire électrique par unité de volume. Les équations décrivant ce phénomène sont les suivantes :

---

<sup>i</sup> Un dipôle électrique est un ensemble de 2 charges égales et opposées,  $+q$  et  $-q$ , distantes de  $a$ . Le vecteur moment dipolaire qui le décrit est le vecteur de norme  $q \cdot a$  et dirigé de la charge  $-q$  vers la charge  $+q$

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \varepsilon_0 \chi \vec{E} \\ \vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad \text{avec } \varepsilon_r = 1 + \chi\end{aligned}\quad (\text{I-1})$$

où :

$\vec{E}$  est le vecteur champ électrique [ $\text{V.m}^{-1}$ ],

$\vec{P}$  est le vecteur polarisation électrique [ $\text{C.m}^{-2}$ ],

$\vec{D}$  est le vecteur déplacement électrique [ $\text{C.m}^{-2}$ ],

$\varepsilon_0$  est la perméabilité diélectrique du vide [ $\text{F.m}^{-1}$ ],

$\chi$ ,  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon$  sont respectivement la susceptibilité diélectrique, la constante diélectrique ou permittivité diélectrique relative et la permittivité diélectrique absolue du matériau.

Aux fréquences optiques, le champ électrique régnant dans le matériau dépend directement du champ électrique de l'onde électromagnétique le traversant et, en optique linéaire, c'est à dire, lorsque la susceptibilité est indépendante de l'amplitude du champ optique incident, permittivité et indice de réfraction sont reliés par

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (\text{I-2})$$

Les grandeurs  $\chi$ ,  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon$  sont des scalaires pour un matériau isotrope et des tenseurs pour un matériau anisotrope. Un matériau quelconque sera donc caractérisé par un tenseur de permittivité électrique  $\varepsilon_r$  pour lequel il est possible de trouver 3 axes, liés à la symétrie cristalline du matériau, tels que les éléments non diagonaux du tenseur s'annulent. Ces axes sont appelés axes principaux du cristal et suivant ces directions particulières, les vecteurs champs électrique  $\vec{E}$  et déplacement électrique  $\vec{D}$  sont parallèles entre eux

$$D_1 = \varepsilon_{r1} \varepsilon_0 E_1 \quad D_2 = \varepsilon_{r2} \varepsilon_0 E_2 \quad D_3 = \varepsilon_{r3} \varepsilon_0 E_3 \quad (\text{I-3})$$

Les indices de réfraction principaux correspondant sont

$$n_1 = \sqrt{\varepsilon_{r1}} \quad n_2 = \sqrt{\varepsilon_{r2}} \quad n_3 = \sqrt{\varepsilon_{r3}} \quad (\text{I-4})$$

Les propriétés de propagation d'une onde lumineuse dans un milieu anisotrope sont donc définies par un tenseur diélectrique dans le repère des axes principaux.

Certains cristaux sont uniaxes, deux des indices sont identiques et on les appelle indice ordinaire ( $n_1 = n_2 = n_o$ ), le troisième étant l'indice extraordinaire noté  $n_e$ . L'axe z d'un cristal

uniaxe est appelé axe optique. Il existe également des matériaux qui présentent 3 axes principaux distincts ; ces matériaux sont dits biaxes.

Lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est importante, ce qui correspond à une forte amplitude du champ électrique, la relation entre polarisation et champ électrique n'est plus linéaire et la susceptibilité devient elle-même fonction du champ électrique. La première observation d'un effet optique non-linéaire date de 1961, quand Franken et al. ont réalisé une expérience de génération de second harmonique à l'aide d'une lame de quartz éclairée par un laser rubis de longueur d'onde 694.3 nm.<sup>1</sup> Depuis, plusieurs phénomènes non linéaires ont été identifiés et mis à profit pour des applications telles que la conversion de fréquences optiques en imagerie multiphotonique.<sup>2</sup>

### I.2.2. Polarisation et susceptibilité électriques non linéaires

La propriété de « non-linéarité optique » concerne le milieu traversé par la lumière et non la lumière elle-même. Aucun phénomène non linéaire ne peut apparaître quand la lumière se propage dans le vide.

Comme on l'a vu précédemment, la polarisation (ou densité de moments dipolaires électriques)  $\vec{P}(\vec{r}, t)$  d'un matériau dépend, au point  $r$  et à l'instant  $t$ , du champ électrique appliqué  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et caractérise la réponse de la matière à ce champ. Dans un milieu linéaire, la polarisation dépend linéairement du champ électrique appliqué

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (I-5)$$

Où  $\chi$  est la susceptibilité électrique linéaire d'ordre 1 et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide. Cette approximation linéaire permet de décrire l'interaction d'un milieu matériel avec un rayonnement électromagnétique de faible intensité. Lorsque l'amplitude du champ électrique de l'onde lumineuse devient importante (de l'ordre de grandeur du champ électrique régnant dans l'atome), cette approximation cesse d'être valable et la polarisation n'est plus proportionnelle au champ électrique. Dans ce cas, la polarisation donnée dans l'équation (I-5) se décrit par un développement comportant des termes d'ordres supérieurs

$$P_i = (\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad (I-6)$$

où les variables  $r$  et  $t$  ne sont pas notées ici dans un souci d'alléger l'écriture. Les termes  $\chi^{(i)}$  représentent les susceptibilités électriques d'ordre  $(i)$  du milieu matériel et sont d'autant plus faibles que l'ordre est grand. Les susceptibilités linéaires  $\chi_{ij}$  et non linéaires  $\chi_{ijk}$  et  $\chi_{ijkl}$  sont des tenseurs, de rang 2, 3 et 4 respectivement. Le terme  $\chi^{(1)}$  correspond à la susceptibilité linéaire, dans le cas de champs électriques de faible amplitude. Quand la structure cristalline (ou moléculaire) d'une substance présente un centre de symétrie, les susceptibilités d'ordre pair sont nulles. En effet, dans ce cas, leur structure est invariante par la transformation  $r \rightarrow -r$  avec  $\vec{P} = -\vec{P}$  et  $\vec{E} = -\vec{E}$ . Ceci n'est possible que si  $\chi_{ijk}^{(2p)}$  est nulle (avec  $p$  entier).

Les phénomènes d'optique non linéaire (ONL) comme le doublement de fréquence (ou génération de second harmonique, GSH), le mélange de fréquences sont directement liés à la susceptibilité non linéaire d'ordre 2,  $\chi_{ijk}^{(2)}$ . La susceptibilité d'ordre 3,  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  intervient par exemple dans les processus comme la diffusion Raman stimulée ou l'absorption à deux photons.

### I.2.3. Doublement de fréquence ou « Génération de second harmonique (GSH) »

Selon la description semi-quantique du processus, la génération de second harmonique fait appel à la notion de niveaux virtuels. Deux photons de pulsation fondamentale  $\omega$  interagissent avec un matériau non linéaire pour générer simultanément un photon de pulsation double  $2\omega$ . Son principe est schématisé sur la Figure I-1.

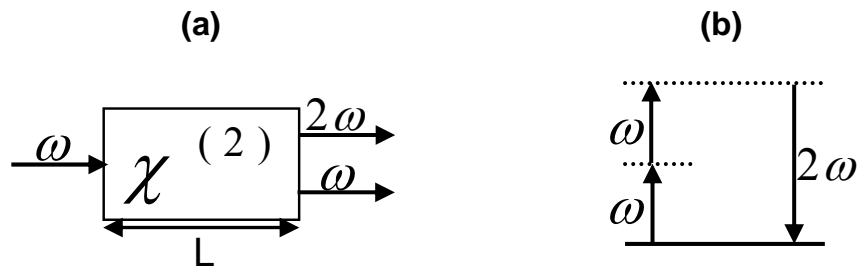


Figure I-1 : (a) Principe et (b) niveaux d'énergie virtuels lors du processus de GSH

Considérons une onde électromagnétique décrite par le champ électrique

$$E_{\omega}(t) = E e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t)} + c.c \quad (I-7)$$

qui traverse un milieu non-centrosymétrique de susceptibilité d'ordre 2,  $\chi^{(2)}$ , non nulle. Dans ce cas, la polarisation non linéaire s'écrit sous la forme

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_\omega E_\omega \quad (I-8)$$

En développant l'équation (I-8) on obtient :

$$P_{NL} = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} EE^* + \varepsilon_0 (\chi^{(2)} (E^2 e^{(2\vec{k} \cdot \vec{r} - 2i\omega t)} + c.c.)) \quad (I-9)$$

On peut remarquer que la polarisation non-linéaire est composée d'un terme de pulsation nulle (premier terme) et d'une contribution de pulsation  $2\omega$  (second terme). Le premier terme correspond à un processus appelé rectification optique dans lequel un champ électrique statique est créé. Le second terme conduit au doublage de fréquence ou génération de second harmonique.

De manière générale, la susceptibilité non linéaire d'ordre 2,  $\chi^{(2)}$ , est un tenseur de rang 3, comportant au maximum  $3^3 = 27$  composantes non nulles.

La commutativité des indices j et k permet de décrire  $\chi_{ijk}$  sous la forme d'une matrice (3×6). En effet, la susceptibilité électrique non linéaire d'ordre 2 possède une symétrie intrinsèque ( $E_j(\omega) \cdot E_k(\omega) = E_k(\omega) \cdot E_j(\omega)$ ), ce qui permet de réduire le nombre de composantes indépendantes à 18. En coordonnées cartésiennes, le vecteur  $P_{NL}$  peut s'écrire :

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (I-10)$$

Les propriétés de symétrie cristalline réduisent encore le nombre d'éléments non nuls et indépendants de ce tenseur. De plus, dans le domaine de transparence du matériau, les composantes  $\chi_{ijk}$  sont invariantes pour toute permutation des indices i, j, k (hypothèse de Kleinman). On aboutit alors aux relations

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{kji} \quad (I-11)$$

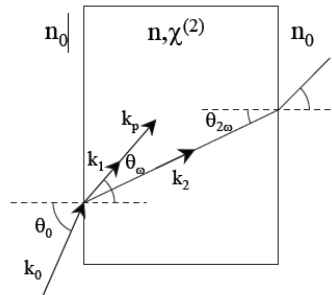
En appliquant cette hypothèse, on trouve un nombre de composantes indépendantes  $\chi_{ilk}$  réduit à 10. Enfin, le tenseur s'écrit généralement sous sa forme réduite :  $\chi_{ijk} = 2d_{il}$  dans laquelle  $d$  est la matrice des coefficients non linéaires d'ordre 2 et où l'indice  $l$  remplace les indices  $j, k$  selon la convention habituelle

$jk$	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
$l$	1	2	3	4	5	6

En utilisant cette notation, nous pouvons réécrire l'expression (I-10) comme :

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (\text{I-12})$$

Considérons une onde monochromatique traversant un milieu non linéaire d'indice de réfraction  $n$ . Cette onde incidente de vecteur d'onde  $k_1$  va créer dans ce milieu une « onde de polarisation » ou onde forcée de pulsation  $2\omega$  possédant un vecteur d'onde de module  $k_p = 2k_1$  et se propageant de manière colinéaire et à la même vitesse que l'onde de fréquence fondamentale.



**Figure I-2 : Représentation géométrique de la propagation des ondes fondamentale et de second harmonique libre et forcée au sein d'un matériau non-linéaire<sup>3</sup>**

La résolution des équations de Maxwell décrivant l'équation de propagation de l'onde montre aussi la présence d'une autre onde, appelé onde libre se propageant à la fréquence  $2\omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_2$ . Ces deux ondes, libre et forcée, interfèrent tout au long de leur propagation au sein du matériau non-centrosymétrique (cf Figure I-2). Le transfert d'énergie de l'onde fondamentale de fréquence  $\omega$  aux ondes non linéaires de fréquence  $2\omega$  sera optimal lorsque ces deux ondes oscilleront en phase, c'est à dire lorsque  $k_2 = k_p$  soit  $k_2 = 2k_1$  et donc  $\Delta k = k_2 - 2k_1 = 0$ . On appelle cette condition l'accord de phase.

Dans le cas général où cette condition d'accord de phase n'est pas respectée, l'intensité de second harmonique s'écrit sous la forme<sup>4</sup> :

$$I(2\omega) = \frac{2\pi^2}{n_{2\omega} n_{\omega}^2 \lambda_{\omega}^2 c \epsilon_0} I_{\omega}^2 (\chi^{(2)})^2 L^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)^2} \quad (\text{I-13})$$

avec  $n_{2\omega}$ , l'indice de réfraction à la pulsation  $2\omega$

$n_{\omega}$ , l'indice de réfraction à la pulsation  $\omega$

$\lambda$ , la longueur d'onde dans le vide de l'onde fondamentale

$c$ , la célérité de la lumière dans le vide

$\epsilon_0$ , la permittivité diélectrique du vide

$I_{\omega}$ , l'intensité de l'onde fondamentale

$L$ , la longueur du matériau traversée

$\Delta k = k_2 - 2k_1$

On observe que l'intensité à la pulsation  $2\omega$  est proportionnelle au carré de l'intensité du fondamental, ce qui est souvent considéré comme la signature de la génération de second harmonique. Cette équation montre bien l'influence du terme  $\Delta k$ . L'intensité de seconde harmonique  $I(2\omega)$  dépend donc de  $L^2$  en cas d'accord de phase où  $\Delta k = 0$ .

Dans le cas général où la condition d'accord de phase n'est pas respectée, l'intensité est maximale lorsque la longueur traversée est telle que :

$$L = \frac{(2p+1)\pi}{\Delta k} = (2p+1)L_c \quad (\text{I-14})$$



Où,  $L_c = \frac{\pi}{\Delta k}$  est la longueur de cohérence.

Pour obtenir le maximum d'intensité de génération de second harmonique dans les matériaux massifs, on utilise principalement deux techniques : l'accord de phase par biréfringence ou le quasi-accord de phase.

#### *1.2.3.1. Accord de phase en milieu biréfringent*

Si l'on exprime la condition d'accord de phase  $\Delta k = 0$  en fonction des indices de réfraction, on obtient :

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} = \frac{2\omega n_{2\omega}}{c} - \frac{2\omega n_{\omega}}{c} = 0 \quad (\text{I-15})$$

Ceci implique que la condition d'accord de phase aura lieu lorsque  $n_{\omega} = n_{2\omega}$ . Pour les matériaux biréfringents, il peut exister un angle de propagation  $\theta$  pour lequel l'indice ordinaire à  $\omega$  est le même que l'indice extraordinaire à  $2\omega$ .

Il existe deux types d'accord de phase angulaire. Le type I fait référence à une situation où on utilise deux ondes fondamentales (qui peuvent être confondues) de même polarisation et le type II correspond au cas où on utilise deux ondes fondamentales polarisées perpendiculairement.

#### *1.2.3.2. Quasi-accord de phase*

L'accord de phase angulaire est impossible dans certains cas : angles de propagation non accessibles, signe de la biréfringence, matériaux isotropes. De plus, il ne permet pas d'exploiter le coefficient du tenseur non-linéaire le plus avantageux. Pour remédier à ces problèmes, la méthode du quasi-accord de phase est une solution intéressante. Lorsque  $\Delta k.z = \pi$ , l'interaction entre les ondes  $\omega$  et  $2\omega$  est périodiquement constructive puis destructive. N. Bloembergen et coll.<sup>5</sup> ont proposé de rajouter un tronçon d'un matériau linéaire de longueur telle que la polarisation se trouve déphasée de  $\pi$  à l'entrée de la tranche non linéaire suivante. Ainsi, l'interaction restait constructive tout au long de la propagation dans le cristal. Aujourd'hui, la technique la plus utilisée consiste à inverser l'orientation de domaines de longueur  $L_c$  dans des matériaux ferroélectriques. Ceci implique une inversion du signe des éléments du tenseur non-linéaire. Ainsi, la polarisation non-linéaire est déphasée de

$\pi$  à chaque longueur de cohérence. Dans les deux cas, le coefficient non-linéaire effectif  $\chi_{eff}^{(2)}$  est obtenu en modulant le coefficient  $\chi^{(2)}$  par une fonction  $f(z)$  :

$$\chi_{eff}^{(2)} = \chi^{(2)} f(z) \quad (I-16)$$

Le quasi-accord de phase permet ainsi de s'affranchir de l'accord de phase par biréfringence et d'exploiter le coefficient non linéaire de plus grande valeur dans un cristal.

Pour conclure cette partie, il faut mentionner que ces deux techniques (accord de phase angulaire et quasi accord de phase) sont appliquées dans les cas de matériaux massifs afin d'augmenter l'intensité de l'onde de seconde harmonique. Dans notre cas, nous n'avons pas ce problème puisque le travail concerne des nanomatériaux dont la taille est inférieure à la longueur de cohérence  $L_c$  et les ondes fondamentales et de second harmonique sont donc considérées en phase.

### **I.3. Nanocristaux à propriétés optiques non linéaires pour des applications médicales**

L'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées comme marqueurs optiques spécifiques en imagerie biologique devrait ouvrir de nouvelles opportunités dans le traitement de certains cancers et dans des applications de type diagnostic précoce.<sup>6,7</sup> En effet, l'optique non linéaire, en particulier la génération de second harmonique, est en plein essor depuis plusieurs années. Ainsi, différentes nanoparticules métalliques,<sup>2</sup> semi-conductrices<sup>8</sup> diélectriques et organiques<sup>9</sup> ont montré de nouvelles potentialités que ce soit dans le cadre d'expériences de faisabilité ou plus récemment en imagerie multiphotonique *in-vitro* et dans le petit animal.<sup>10</sup> Par ailleurs, différents marqueurs fluorescents sont également à l'étude pour ces applications comme les Quantum Dots basés sur CdSe, CdS et ZnS.<sup>11-14</sup> Cependant, cette fluorescence peut souffrir de « blinking ». De plus, un marquage *in- vivo* par de tels QDs ne peut être envisagé en raison de la forte toxicité des ions  $Cd^{2+}$  libérés lors de la décomposition de CdSe ou de CdS.<sup>15,16</sup> Historiquement, les premiers marqueurs optiques fluorescents ont été et sont encore à base de molécules organiques de type cyanines, GFP, ... . La principale limitation de ces molécules est leur faible tenue au rayonnement lumineux pour des excitations dans le domaine UV-Visible.<sup>17,18</sup> On peut d'ores et déjà souligner que contrairement à la fluorescence, le processus non linéaire de GSH demeure plus intéressant car les inconvénients du clignotement et de la photodégradation sont absents.

En outre, la génération de second harmonique est un phénomène non résonnant permettant de choisir la longueur d'onde d'excitation afin de sonder l'échantillon à n'importe quelle longueur d'onde dans le domaine de transparence du cristal. En effet, dans ce cas, les longueurs d'onde sont choisies dans le domaine de transparence de l'échantillon afin de diminuer dans les tissus biologiques l'absorption lumineuse et les effets thermiques associés.<sup>19</sup>

On peut trouver des revues de l'utilisation des nanomatériaux de structure cristalline noncentrosymétrique (tels que des oxydes) pour l'imagerie biomédicale dans la littérature.<sup>20,21</sup> Des rendements élevés de conversion de fréquence en génération de second harmonique ont été observés sur plusieurs nanocristaux comme ZnO<sup>8,22</sup>, KNbO<sub>3</sub><sup>23</sup>, BaTiO<sub>3</sub><sup>24</sup>, KTP<sup>25</sup> et Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.<sup>26</sup>

D'un point de vue optique non-linéaire, les études ci-dessus ont montré que les techniques récentes de microscopie multi-photonique permettaient d'imager des nanocristaux individuels de taille 50-100 nm. De plus, il a été aussi démontré l'absence d'effet de taille pour les propriétés de GSH grâce à des mesures quantitatives par diffusion Hyper-Rayleigh.<sup>27</sup> Les propriétés ONL des matériaux massifs mentionnés ci-dessus étant assez semblables, le choix définitif d'un matériau semble reposer uniquement sur les aspects biocompatibilité. A ce titre, seul ZnO a montré une forte cytotoxicité lors des premiers essais menés en collaboration avec le groupe de Lucienne Juillerat de l'EPFL (École Polytechnique Fédérale de Lausanne).

Si les propriétés ONL et de biocompatibilité sont équivalentes pour l'ensemble des nanomatériaux de structure non-centrosymétrique, il faut mentionner que le fort intérêt que nous portons à l'iodate de fer vient aussi de ses propriétés paramagnétiques. En effet, le développement de nouveaux marqueurs est d'autant plus intéressant pour le diagnostic qu'il peut servir d'agent de contraste pour différentes techniques et en particulier l'Imagerie par Résonance Magnétique. On parle alors de marqueurs bimodaux, or, à ce jour, parmi tous les nanocristaux non-centrosymétriques disponibles, seul Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> est susceptible de donner un contraste en IRM. Les différentes méthodes de synthèse ainsi qu'une revue de ses propriétés physico-chimiques sont résumées au paragraphe suivant.

### **I.3.1. L'iodate de fer Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

L'iodate de fer est un composé connu depuis de nombreuses années. En effet, son emploi dans le domaine médical est mentionné en 1869 par C. A. Cameron, comme substitut de

l'iodure de fer.<sup>28</sup> L'iodate de fer apparaît encore aujourd'hui dans la Banque de Données Automatisée sur les Médicaments (<http://www.biam2.org/www/Sub340.html>) avec des apports en iode et en fer comme propriétés pharmacologiques.

La synthèse de ce composé par co-précipitation de solutions de nitrate de fer et d'acide iodique est décrite par Van Endredy en 1934 qui observe au microscope optique des poudres non cristallisées mais qui ne mentionne pas les propriétés de ce matériau.<sup>29</sup> En 1973, Nassau et al. obtiennent l'iodate de fer par co-précipitation également, mais aussi par cristallisation à partir d'une solution bouillante aqueuse ou d'acide nitrique concentré.<sup>30</sup> Ils confirment le domaine de stabilité de l'iodate de fer (décomposition à 450°C), la classe de symétrie ponctuelle 6 et mesurent des indices de réfraction égaux à 1,80 et 1,95 (longueur d'onde non précisée). Dans un second article, le même groupe étudie les propriétés magnétiques et optiques non linéaires du composé. L'iodate de fer est antiferromagnétique avec une température de Néel égale à 17K et, suit la loi de Curie-Weiss pour des températures plus élevées avec un moment paramagnétique observé égal à 5,74 $\mu_B$ . Son efficacité en génération de second harmonique à 1,06  $\mu m$  est 100 fois plus élevée que celle du quartz (tests sur poudres).<sup>31</sup> En 1976 M. Jansen obtient des monocristaux d'iodate de fer par oxydation de FeI<sub>2</sub> à 520°C sous une pression d'oxygène de 500 atm et confirme le groupe d'espace  $P6_3$ .<sup>32</sup> Actuellement, le groupe d'I. Gautier-Luneau (Département Matière Condensée, Matériaux et Fonctions, Institut Néel, CNRS-UPR 2940, Grenoble) étudie les iodates dont l'iodate de fer et des composés mixtes tels que In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.<sup>33</sup>

L'iodate de fer a été étudié par le laboratoire SYMME dans le cadre de ses travaux portant sur l'iodate de lithium, LiIO<sub>3</sub>, connu pour ses propriétés optiques non linéaires mais aussi pour sa piézoélectricité et sa conductivité ionique unidimensionnelle.

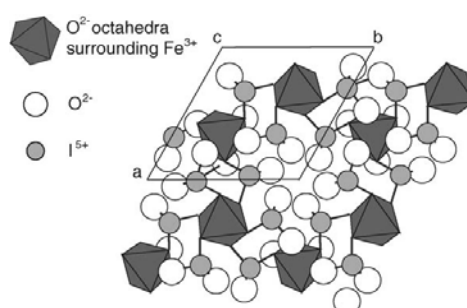
#### *1.3.1.1. Structure cristallographique de l'iodate de fer*

L'iodate de fer a été synthétisé au laboratoire SYMME initialement par co-précipitation d'acide iodique (HIO<sub>3</sub>) et de nitrate de fer nonahydraté (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) en 2006. L'étude de la structure cristallographique par diffraction des rayons X sur poudre effectuée dans notre laboratoire a confirmé la structure hexagonale de ce composé. Les valeurs des paramètres de maille sont  $a = 9.2318 \text{ \AA}$  et  $c = 5.2297 \text{ \AA}$  et le groupe d'espace  $P6_3$ .<sup>34</sup> Les différentes distances interatomiques sont rappelées dans le Tableau I-1.

Fe-O2	$2,0313(63) \times 3$
Fe-O3	$1,9626(69) \times 3$
I-O1	$1,8814(74) \times 1$
I-O2	$1,8123(47) \times 1$
I-O3	$1,8901(32) \times 1$

Tableau I-1 : Distances interatomiques (Å) dans la structure cristalline de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ 

La Figure I-3 représente la structure de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  constituée d'empilements d'octaèdres d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  suivant la direction  $[001]$  contenant des cations  $\text{Fe}^{3+}$  intercalés par les groupements  $\text{IO}_3^-$ . Ces groupements de  $\text{IO}_3^-$  sont eux mêmes liés à deux cations  $\text{Fe}^{3+}$  via deux anions  $\text{O}^{2-}$ .

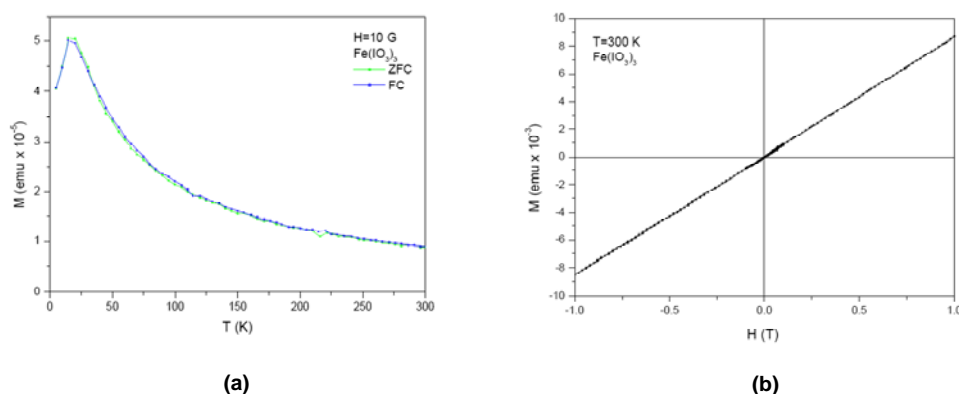
Figure I-3 : Structure cristalline de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ 

Une étude effectuée par analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) sous un flux d'argon a révélé un événement endothermique avec une perte de 70% de la masse initiale à une température proche de  $400^\circ\text{C}$ . Cette transition correspond à la décomposition de l'iodate de fer qui conduit à la formation d'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , comme l'a confirmé une étude complémentaire par diffraction de rayons X en température.

De plus, l'élargissement des raies de diffraction dans les diffractogrammes de rayons X indique une dimension nanométrique des cristallites aussi confirmée par les images obtenues en microscopie électronique par transmission. L'iodate de fer était, au début de mes travaux de thèse, quasiment le seul composé inorganique à structure non centrosymétrique et à propriétés optiques non linéaires décrit dans la littérature du domaine. Toutefois, les images MET ont montré que les cristallites se présentaient sous forme d'aiguilles de 20-30 nm de diamètre et avec une forte dispersion de longueur, d'où la nécessité de développer un protocole de synthèse permettant de contrôler la taille et, si possible, la forme des nano-objets. Le laboratoire s'est alors tourné vers les techniques de synthèse par microémulsion (ou voie micellaire inverse) qui seront détaillées dans la suite de ce manuscrit.

### I.3.1.2. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de l'iodate de fer ont été mesurées en collaboration avec le professeur Yoshiaki Uesu, au département de Physique de l'Université Waseda (Tokyo) à partir de poudres nanocristallines obtenues par coprécipitation. La courbe représentant l'aimantation d'une pastille de nanocristaux compactés en fonction de la température  $M(T)$  avec ou sans champ magnétique extérieur est représentée sur la Figure I-4-a. On retrouve le comportement antiferromagnétique de ce composé. En effet, on observe une augmentation de l'aimantation lorsque la température diminue jusqu'à 20K qui correspond à la température de Néel ( $T_N$ ). La Figure I-4-b montre la variation de l'aimantation  $M$  en fonction du champ magnétique extérieur  $H$  à température ambiante. La disparition de l'aimantation dès que le champ magnétique est annulé, l'absence de cycle d'hystérésis confirme que l'iodate de fer est dans l'état paramagnétique à température ambiante : il possède alors une aimantation induite qui s'aligne dans le même sens que le champ magnétique extérieur.



**Figure I-4 : Etudes expérimentales des propriétés magnétiques de l'iodate de fer (pastille de nanopoudre compactés). (a)  $M(T)$ , procédure ZFC/FC (Annexe A) sous un champ magnétique faible constant ( $H=10\text{G}^{\text{ii}}$ ), (b) Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué  $M(H)$  à température constante ( $T=300\text{K}$ )**

## I.3.2. Méthodes de synthèse de l'iodate de fer $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$

### I.3.2.1. Synthèse par simple co-précipitation

Comme mentionné précédemment, l'iodate de fer a été préparé initialement au laboratoire par co-précipitation d'acide iodique  $\text{HIO}_3$  et de nitrate de fer nonahydraté  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en milieu aqueux. Dans un premier temps, deux solutions contenant ces deux réactifs sont

<sup>ii</sup> L'unité du champ magnétique appliqué exprimée en Gauss avec  $1\text{G}=10^{-4}\text{Tesla}$

préparées dans de l'eau bidistillée et mises sous agitation magnétique à température ambiante pendant deux heures. La solution contenant le nitrate de fer est ensuite ajoutée progressivement dans la solution contenant l'acide iodique sous agitation magnétique et en travaillant toujours à température ambiante. La réaction se fait immédiatement après le mélange et se traduit par la formation d'un précipité de couleur verte. La poudre obtenue est récupérée par filtration puis lavée à l'eau distillée et séchée à 80°C.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur la poudre obtenue montrent que l'état de cristallinité dépend de la concentration des solutions de réactifs. A partir de 0,25mol/l de nitrate de fer, des cristaux d'iodate de fer sont obtenus dans les conditions ambiantes de température et de pression. Lorsque l'iodate de fer est bien cristallisé (c'est-à-dire pour des concentrations en réactifs supérieures à  $10^{-1}$  M), les images obtenues en MET indiquent des tailles de cristaux de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et une longueur de 20 à plusieurs centaines de nanomètres (Figure I-5).

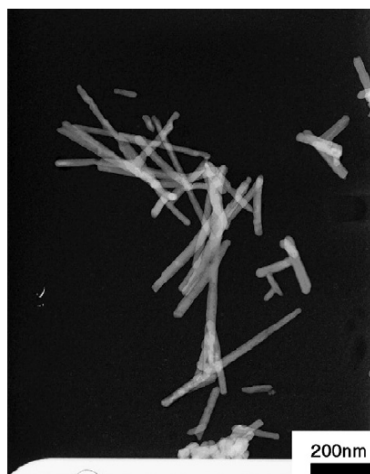


Figure I-5 : Image MET de nanocristaux de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$

Des essais de synthèse hydrothermale d'iodate de fer ont ainsi été effectués au laboratoire avec l'objectif d'obtenir des cristaux de taille suffisante pour la caractérisation des propriétés physiques du composé sous forme massive. La synthèse hydrothermale de différents iodates de métaux de transition et de terres rares a en effet été étudiée par plusieurs groupes au cours des dix dernières années et différents protocoles ont été proposés, aboutissant à des cristaux de taille micrométrique voire millimétrique. Les paragraphes suivants donnent une liste non exhaustive de synthèses hydrothermales de différents iodates rapportés dans la littérature (tous utilisant l'eau comme solvant) et décrivent rapidement le protocole utilisé pour la synthèse des cristaux utilisés au cours de ce travail de thèse.

### I.3.2.2. Synthèse hydrothermale

#### I.3.2.2.1. Synthèse hydrothermale d'iodates : quelques exemples issus de la littérature

En 2002, A. Hector et al décrivent la synthèse d'iodates de terres rares ( $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$ ,  $\text{Y}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{IO}_3)_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Lu}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  par synthèse hydrothermale à  $175^\circ\text{C}$  à partir de periodates  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{IO}_4(\text{OH})_2\}$  avec  $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{ou La}$ , et d'acide périodique  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , précisant que selon le composé, des monocristaux sont obtenus entre 2 et 7 jours.<sup>35</sup> Le même groupe a également obtenu des monocristaux de  $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$  avec  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$  et  $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  avec  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  par la même technique de croissance mais à  $170^\circ\text{C}$  pour l'iodate d'holmium et  $160^\circ\text{C}$  pour les autres iodates pendant 48h.<sup>36</sup>

Un groupe américain a étudié plusieurs composés synthétisés par voie hydrothermale :

- $\text{AMoO}_3(\text{IO}_3)$  avec  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  à partir de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsCO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  et  $\text{KIO}_4$  à  $180^\circ\text{C}$  pendant 3 jours ;<sup>37</sup>
- $\text{K}_2\text{MoO}_2(\text{IO}_3)_4$  et  $\beta\text{-KMoO}_3(\text{IO}_3)$  à partir de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{KIO}_4$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à  $180^\circ\text{C}$  pendant 3 jours ;<sup>38</sup>
- $\text{RE}(\text{MoO}_2)(\text{IO}_3)_4(\text{OH})$  avec  $\text{Re} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  à partir de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  à  $200^\circ\text{C}$  pendant 3 jours ;<sup>39</sup>
- $\text{BaTi}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\text{LaTi}(\text{IO}_3)_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{VO}_2(\text{IO}_3)_4 \cdot (\text{IO}_3)$ ,  $\text{BaMoO}_2(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à partir de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  et  $\text{HIO}_3$  à  $230^\circ\text{C}$  pendant 4 jours ;<sup>40</sup>
- $\text{Cs}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$  à partir de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  à  $220^\circ\text{C}$  pendant 4 jours ;<sup>41</sup>
- $\text{M}(\text{IO}_3)_3$  avec  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$  à partir de feuille d'aluminium, de lingots d'indium et de gallium, et d'  $\text{H}_5\text{IO}_6$  à  $180^\circ\text{C}$  pendant 70h ;<sup>42</sup>
- Cinq nouveaux iodates d'or et de palladium,  $\text{M}^{\text{I}}\text{Au}(\text{IO}_3)_4$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ),  $\text{K}_{2.5}\text{Pd}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_{0.5}\text{IO}_3$ , and  $\text{Pd}(\text{IO}_3)_2$  à partir d'or métallique,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{RbIO}_4$  et de solution concentrée de  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  à  $200^\circ\text{C}$  pendant 4 jours.<sup>43</sup>

Enfin, trois groupes chinois ont publié plusieurs articles sur la synthèse de cristaux d'iodates par voie hydrothermale :

- $\text{Sr}(\text{IO}_3)_3$  à partir de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  et  $\text{H}_5\text{IO}_6$  à  $170^\circ\text{C}$  pendant 7 jours ;<sup>44</sup>
- $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3$  à partir de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HIO}_3$  et  $\text{Al}(\text{IO}_3)_3$  à partir de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_5\text{IO}_6$  à  $170^\circ\text{C}$  pendant 7 jours ;<sup>45</sup>



- $\text{La}(\text{MoO}_2)(\text{OH})(\text{IO}_3)_4$  à partir de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  et  $\text{I}_2\text{O}_5$  à  $170^\circ\text{C}$  pendant 7 jours ;<sup>46</sup>
- Le composé  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  à partir de  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 20.5\text{H}_2\text{O}$ , 2,2'-bipyridine,  $\text{HCl}$  à  $120^\circ\text{C}$  pendant 4 jours et les composés  $\beta\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\text{In}(\text{OH})(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{In}(\text{IO}_3)_3$  à partir de  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 20.5\text{H}_2\text{O}$ , imidazole et  $\text{HCl}$  à  $100^\circ\text{C}$  pendant 7 jours ;<sup>47</sup>
- Le composé  $\text{Pd}(\text{IO}_3)_2$  à partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{I}_2\text{O}_5$ , le composé  $\text{AgPd}(\text{IO}_3)_3$  à partir de  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  et  $\text{I}_2\text{O}_5$ , le composé  $\text{BaPd}(\text{IO}_3)_4$  à partir de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  et  $\text{I}_2\text{O}_5$ , à  $200^\circ\text{C}$  pendant 4 jours pour les 3 iodates.<sup>48</sup>

Comme on peut le constater, même si cette liste n'est pas exhaustive, de nombreux iodates ont été synthétisés par voie hydrothermale. C'est pourquoi des essais ont été entrepris au laboratoire pour synthétiser des cristaux d'iodate de fer par cette méthode.

#### I.3.2.2.2. Synthèse hydrothermale d'iodate de fer au laboratoire

Nous avons utilisé un autoclave de la société Autoclave France (référence ZEOCLAVE 50-100 mL, en acier inoxydable et avec pot et couvercle en téflon, Figure I-6).



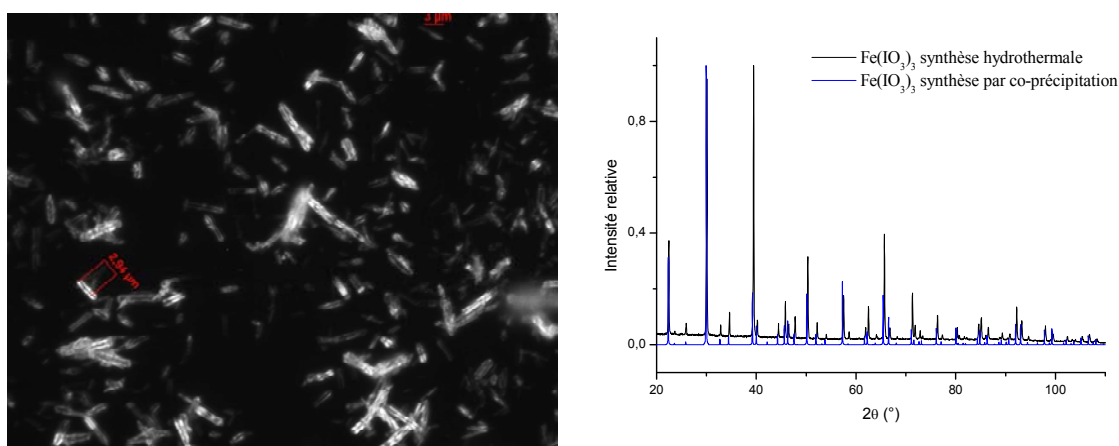
Figure I-6 : ZEOCLAVE 50-100 mL (<http://www.autoclave-france.fr/photos/ZEOCLAVE.pdf>)

Plusieurs protocoles de synthèse ont été testés avec comme paramètres la nature des réactifs initiaux et la durée de traitement. Les produits obtenus sont cristallisés et de taille micrométrique. Nous avons utilisé lors de nos travaux de thèse des microcristaux synthétisés selon un protocole semblable à celui décrit dans la référence.<sup>45</sup> Nous avons placé dans le pot en téflon de l'autoclave :

- Iodate de fer  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  (obtenu préalablement par co-précipitation de nitrate de fer et d'acide iodique en proportions stœchiométriques dans l'eau désionisée) : 1,128 g
- Carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) : 0,009 g
- Acide iodique ( $\text{HIO}_3$ ) : 2,255 g

- Eau désionisée : 6,3415 g

Après 25 minutes d'agitation (agitateur magnétique) à température ambiante, l'autoclave a été placé dans une étuve programmable et élevé à 160°C selon une rampe de chauffage de  $\sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Un palier à 160°C pendant 5,5 jours a été suivi d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante ( $\sim 0,6^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Les produits obtenus ont été filtrés et rincés à l'eau désionisée. Une observation au microscope optique révèle la présence de cristaux de taille micrométrique dont le diffractogramme correspond à celui de l'iodate de fer obtenu par co-précipitation (Figure I-7).



**Figure I-7 : Microcristaux d'iodate de fer obtenus par synthèse hydrothermale.**

**(Droite) Diffractogramme de rayons X (Cu K $\alpha$ ), (Gauche) Image obtenue par microscopie optique**

Il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux de plus grandes dimensions jusqu'à présent au laboratoire mais les résultats de diffraction obtenus seront utilisés par la suite lors de la discussion sur l'iodate de fer obtenu par synthèse micellaire.

#### **I.4. Synthèse de nanomatériaux en microémulsions inverses - Etude bibliographique**

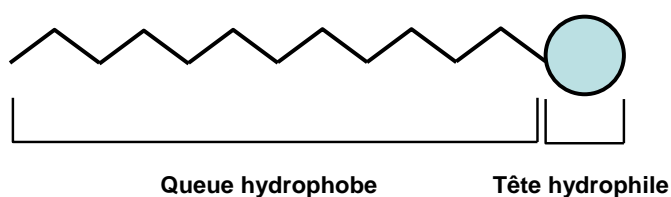
Ce paragraphe a pour objectif de fournir un état de l'art sur les mécanismes de croissance ainsi que sur les cinétiques de formation de divers nanomatériaux préparés en microémulsions. Des nano-gouttelettes d'eau stabilisées par un tensioactif dans une phase organique de type « huile », c'est-à-dire non miscible avec l'eau, sont utilisées comme « nanoréacteurs » chimiques dans le but de produire des nanoparticules de taille et de forme contrôlées. Ces systèmes sont appelés généralement microémulsions quand le diamètre de ces nano-gouttelettes se situe entre 5 et 100 nm. Ces microémulsions, thermodynamiquement stables et optiquement transparentes sont obtenues par l'auto-assemblage de molécules

amphiphiles appelées tensioactif ou surfactant et qui se mettent à l'interface entre les deux phases non miscibles.

Après une présentation rapide des principales propriétés des tensioactifs et de leur capacité à s'auto-assembler, nous discuterons des différentes étapes de formation des nanoparticules en microémulsions ainsi que des éventuels effets d'agrégation conduisant à la formation de nanostructures 1-D. L'influence de la composition initiale des diagrammes ternaires tensioactifs/huile/eau sur la formation de nanostructures de taille et de forme éventuellement contrôlées seront particulièrement discutées à partir de nombreux exemples de la littérature.

#### I.4.1. Les différentes classes de tensioactifs

Les agents tensioactifs ou surfactants constituent une classe de produits chimiques importants en termes de vente et de domaines d'application. Les molécules tensioactives sont des molécules amphiphiles comportant deux parties de polarité différente : une partie apolaire, hydrophobe et lipophile, présentant une affinité pour les huiles (c'est-à-dire « soluble dans l'huile ») et une partie polaire, hydrophile et lipophobe, présentant une affinité pour l'eau (« soluble dans l'eau ») (Figure I-8). Grâce à cette structure amphiphile, les tensioactifs présentent la propriété de s'adsorber aux interfaces de type liquide-solide, liquide-gaz et liquide-liquide et abaissent ainsi les tensions interfaciales. Cette propriété est à la base de la commercialisation des tensioactifs en tant qu'agents mouillants<sup>iii</sup>, moussants<sup>iv</sup> et émulsifiants<sup>v</sup>.



**Figure I-8 : Schéma représentatif d'une molécule de tensioactif avec une tête polaire hydrophile soluble dans l'eau et une queue hydrophobe soluble dans l'huile**

Il existe quatre types de composés tensioactifs classés selon la nature de la partie hydrophile :

<sup>iii</sup> Le mouillage correspond à l'étalement d'un liquide sur une surface solide. L'adsorption du tensioactif permet de diminuer la tension interfaciale liquide-gaz et favorise donc le recouvrement du solide par le liquide par rapport au gaz.

<sup>iv</sup> La mousse correspond à la dispersion d'un certain volume de gaz dans un petit volume de liquide.

<sup>v</sup> Les émulsifiants permettent de mélanger deux liquides non miscibles, comme l'huile et l'eau et de former ainsi une émulsion

- **Les tensioactifs cationiques** comportent un ou plusieurs groupements ioniques chargés positivement en solution aqueuse, ce sont souvent des dérivés d'ammonium quaternaires (Figure I-9).

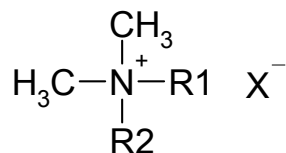


Figure I-9 : Exemple de tensioactif cationique avec R1 et R2 : alkyl, aryl, H et X : Cl ou Br

On trouve également des dérivés d'hétérocycles comme le sel de pyridinium qui entre dans la gamme des liquides ioniques (Figure I-10).

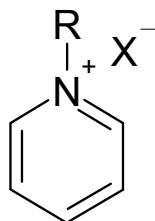


Figure I-10 : Sels de pyridinium avec R la chaîne aliphatique et X correspondant à  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , ...

- **Les tensioactifs anioniques** possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels qui s'ionisent en milieux aqueux pour donner des ions chargés négativement. Cette catégorie regroupe :
  - Les sels de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique.
  - Les sulfonates comme les alkylsulfonates de formule générale  $(\text{RSO}_3^- \text{Na}^+)$ . Le bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT) dont il sera question dans la suite de ce manuscrit appartient à cette famille (Figure I-11).

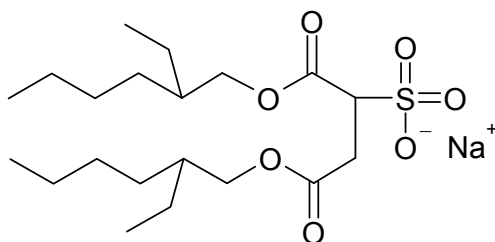


Figure I-11 : Schéma de la molécule tensioactive anionique de l'AOT (bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate de sodium)

- Les composés sulfatés ou phosphatés
- **Les tensioactifs non ioniques ou neutres** ne présentent aucune charge lors de leur dissolution dans l'eau. Ils se présentent généralement sous forme d'alcools polyéthoxylés.

Ces tensioactifs sont constitués d'une chaîne hydrocarbonée constituant la partie hydrophobe et de chaînes oxyéthylénées polaires constituant la partie hydrophile et notées  $\text{EOn} = (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$  (Figure I-12).

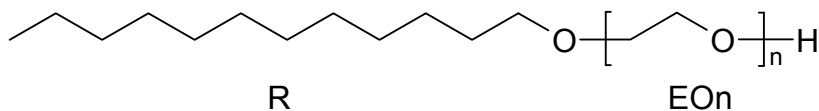


Figure I-12 : Schéma d'une molécule de tensioactif non ionique ou neutre

Dans le cas du TritonX-100, le tensioactif que nous avons également utilisé dans ce travail, le radical R est un alkylphényl (Figure I-13).

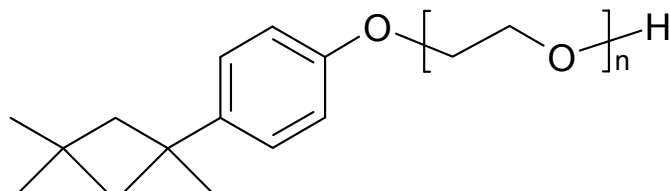


Figure I-13 : Schéma de la molécule de Triton X-100 avec  $n = 9-10$

- **Les tensioactifs zwitterioniques et amphotères** sont des ampholytes qui portent en même temps une charge positive et une charge négative dans une même molécule chimique. Leur propriété tensioactive change selon le pH du milieu. Ils ont un comportement de tensioactif anionique pour les fortes valeurs de pH (milieux basiques) et de tensioactif cationique pour les faibles pH (milieux acides). Les bétaines et les phospholipides sont les deux exemples de tensioactifs les plus connus de cette famille (Figure I-14).

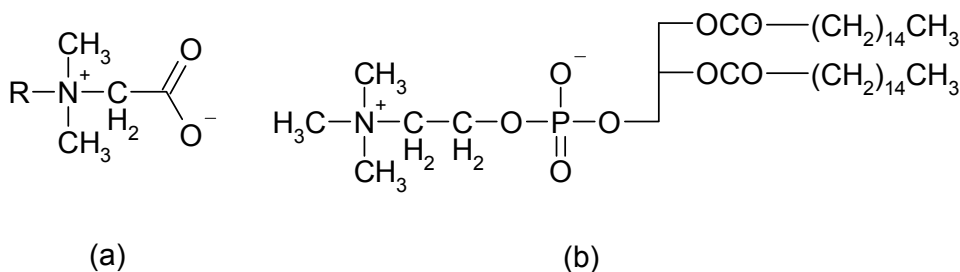


Figure I-14 : Schéma de molécules tensioactives amphotères : (a) un exemple de dérivé de la bétaine et (b) la lécithine (dérivé de glycérophospholipide)

## I.4.2. Modifications des propriétés interfaciales et auto-assemblage des surfactants

### I.4.2.1. La concentration micellaire critique (CMC)

Les surfactants sont constitués d'une tête polaire hydrophile associée à une chaîne alkyl apolaire hydrophobe. Quand ces molécules amphiphiles sont ajoutées dans une solution aqueuse (l'eau par exemple), une interaction directe entre ces chaînes hydrophobes et les molécules d'eau se produit. Cette interaction étant défavorable énergétiquement,<sup>49</sup> les molécules de tensioactifs vont se placer à l'interface air/eau de manière à ce que la chaîne hydrocarbonée hydrophobe se trouve du côté air et la tête polaire hydrophile du côté eau (Figure I-15-a). De même, pour un mélange huile/eau (ou hydrocarbure/eau), les molécules de tensioactifs se placent à l'interface huile/eau de manière à ce que les chaînes hydrocarbonées, solubles dans l'huile se situent du côté huile de l'interface et la tête polaire, soluble dans l'eau, du côté eau (Figure I-15-b). L'adsorption de cette couche de tensioactifs va permettre ainsi de diminuer la tension de surface de l'interface air/eau dans le premier cas et huile/eau dans le second.

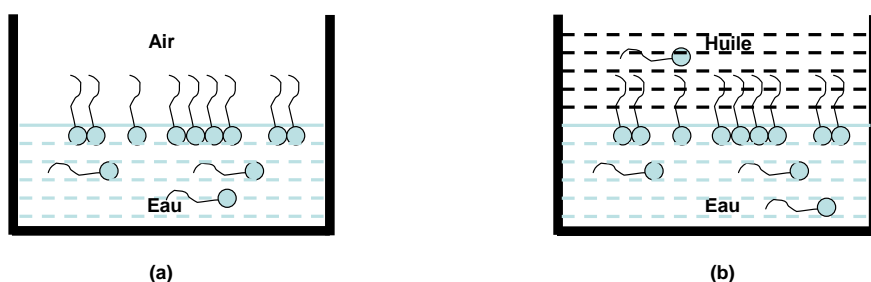
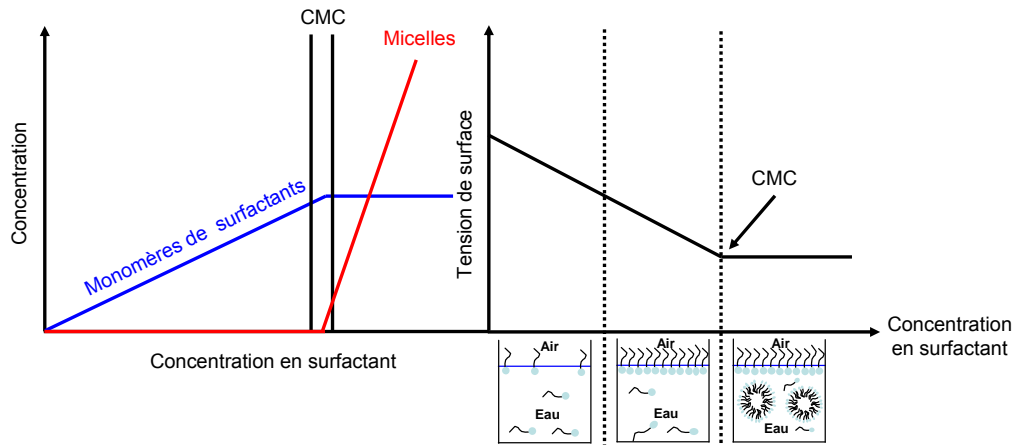


Figure I-15 : Couche de tensioactifs adsorbées sur (a) interface air/eau, (b) interface huile/eau

Si l'on reprend l'exemple simple de la solution aqueuse, lorsque la concentration de tensioactifs dans la solution augmente, la quantité de molécules de tensioactifs adsorbées à l'interface air/eau va augmenter progressivement et le reste est dispersé dans l'eau jusqu'à une certaine concentration limite. Au delà de cette concentration, la quantité de molécules de tensioactifs augmente dans la phase aqueuse ce qui augmente l'énergie du système en raison de l'augmentation du nombre d'interactions non favorables entre les chaînes hydrocarbonées et les molécules d'eau. À partir de cette concentration appelée concentration micellaire critique ou "*Critical Micellar Concentration*" (CMC), les tensioactifs en solution aqueuse s'associent et s'organisent sous forme de micelles afin de diminuer l'énergie du système (Figure I-16). La formation de micelles a lieu quand les interactions attractives entre chaînes hydrocarbonées sont plus fortes que les répulsions électrostatiques entre têtes polaires.

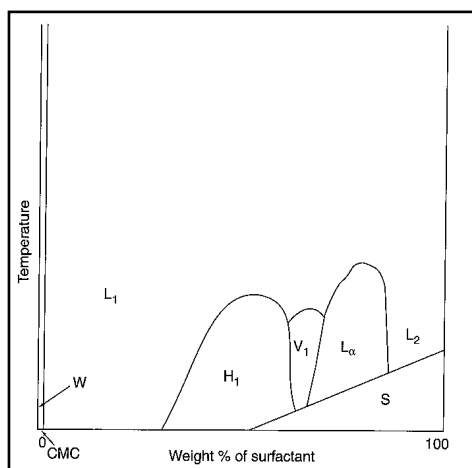


**Figure I-16 : Schéma représentatif de la formation des micelles en fonction de la concentration en tensioactifs**

Un changement des propriétés physiques (tension de surface, viscosité, turbidité,...) des solutions ne contenant que des surfactants libres ou des micelles permet de déterminer la CMC. Cette concentration micellaire critique correspond au changement de pente de la courbe représentant la tension de surface en fonction de la concentration en surfactants. En effet, au fur et à mesure que le tensioactif est ajouté à l'eau, la tension de surface diminue progressivement avant d'atteindre une valeur constante à la CMC.<sup>50</sup> Plusieurs facteurs peuvent jouer sur la CMC comme la structure du tensioactif, la taille du contre-ion, la force ionique et la température, en particulier dans le cas des tensioactifs non ioniques.<sup>50</sup>

#### *I.4.2.2. Auto-assemblage de tensioactifs en milieux aqueux*

La concentration en tensioactifs dans la solution aqueuse a un effet sur l'ordre des formes auto-organisées. En dessous de la CMC, il n'y a pas de structures micellaires mais simplement des tensioactifs qui se déplacent entre l'interface air/eau et la solution. Au dessus de la CMC et jusqu'à une certaine concentration en tensioactifs, la formation de micelles dans l'eau se fait selon l'ordre: micelles sphériques → phase hexagonale → phase lamellaire. Pour des concentrations en tensioactifs encore plus importantes, il y a formation de micelles inverses sphériques. La Figure I-17, montre l'effet de la température et de la concentration en tensioactifs sur les différentes phases formées en solution aqueuse.



**Figure I-17 : Diagramme de phase typique en fonction de la concentration de surfactants dans l'eau et de la température : (W) Solution aqueuse non micellaire, (L<sub>1</sub>) Solution micellaire directe, (H<sub>1</sub>) Hexagonal directe, (V<sub>1</sub>) Bi-continue cubique directe (L<sub>a</sub>) Lamellaire, (L<sub>2</sub>) Solution micellaire inverse, (S) Surfactant solide ; d'après Milton J. Rosen<sup>50</sup>**

On peut noter que de nouveaux arrangements structuraux apparaissent quand le nombre de micelles augmente fortement. Ces arrangements ont une structure qui correspond à celle des cristaux mais présentent la mobilité des liquides : ce sont des cristaux liquides. La structure géométrique des cristaux liquides dépend fortement de la forme des micelles individuelles associées. On peut trouver des cristaux liquides cubiques, hexagonaux et lamellaires qui peuvent être directs ou inverses. Avec l'augmentation de la concentration en tensioactifs, les micelles cylindriques vont se connecter en formant une phase cristalline bi-continue. L'augmentation de la viscosité est remarquable en présence de ces structures plus complexes et plus ordonnées que les micelles individuelles.

Israelachvili et al. ont proposé une approche théorique qui permet de relier la géométrie de la molécule amphiphile à la forme de la phase organisée.<sup>51-53</sup> Ils ont défini le CPP "*Control Packing Parameter*" par le rapport  $\nu/a_0l$  où  $\nu$  est le volume occupé par la chaîne hydrophobe du tensioactif,  $l$  est la longueur de la chaîne hydrophobe et  $a_0$  est l'aire occupée par la tête polaire du tensioactif à l'interface de la micelle. Les résultats sont illustrés sur Figure I-18.



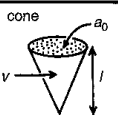




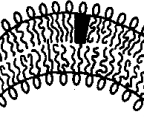

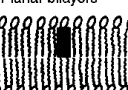
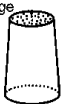
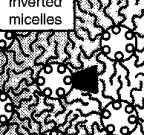
$p$	Surfactant Shape	Self-Assembly Shape
$<1/3$	cone 	Spherical micelles 
$1/3-1/2$	Truncated cone 	Cylindrical micelles 
$1/2-1$	Truncated cone 	Flexible bilayers, vesicles 
$\sim 1$	Cylinder 	Planar bilayers 
$>1$	Inverted truncated cone or wedge 	Inverted micelles 

Figure I-18 : Schéma représentant le contrôle moléculaire de l'architecture moléculaire organisée, d'après J. Israelchivili<sup>54</sup>

Pour des valeurs  $v/a_0.l < 1/3$ , la chaîne alkyl est moins volumineuse que la tête polaire, ce qui facilite une organisation des tensioactifs sous forme de micelles sphériques directes. Les têtes polaires se mettent en contact avec le milieu aqueux. Pour  $1/3 < v/a_0.l < 1/2$ , la structure des groupes polaires et non polaires du tensioactif favorise une structure cylindrique. Pour  $1/2 < v/a_0.l < 1$ , il y a présence de formes lamellaires et de vésicules. Pour  $v/a_0.l > 1$ , la tête polaire devient moins volumineuse que la chaîne alkyl ce qui favorise la formation de micelles sphériques inverses.

Les variations de température, de concentration des surfactants, de structure des groupes polaires et non polaires dans la molécule du tensioactif conduisent à un changement dans la taille, la forme et le nombre d'agrégation<sup>vi</sup> des micelles formées. L'aire occupée par la tête polaire du tensioactif ( $a_0$  qui dépend de la nature du tensioactif) peut être modifiée par la présence d'additifs (des alcools par exemples), d'électrolytes ou par une variation du pH du milieu. La présence d'une chaîne alcoolique entre les têtes polaires à l'interface des micelles

<sup>vi</sup> Nombre de monomères par micelle

augmente l'air  $a_0$ .<sup>55-58</sup> Pour des tensioactifs ioniques, l'aire  $a_0$  diminue lorsque la quantité d'électrolytes augmente.

Pour des tensioactifs non ioniques comprenant des chaînes alkyls de type EOn, une élévation de température augmente leur taux de déshydratation ce qui peut se traduire par un changement de la forme des micelles et une séparation de phase au delà d'une température connue sous le nom de point de trouble du système. Les micelles formées avec des tensioactifs ioniques présentent un rayon compris entre 3 et 5 nm avec un nombre d'agrégation entre 10 et 100 alors que les micelles formées avec des tensioactifs non ioniques sont plus grosses et le nombre d'agrégation peut aller jusqu'à 1000.

### I.4.3. Emulsions et Microémulsions

Une émulsion peut être créée par une forte agitation entre 2 liquides non miscibles comme l'eau et l'huile par exemple. Des gouttelettes d'eau dans l'huile (w/o)<sup>vii</sup> ou d'huile dans l'eau (o/w)<sup>viii</sup> vont se former selon la quantité d'eau et d'huile dans le mélange.

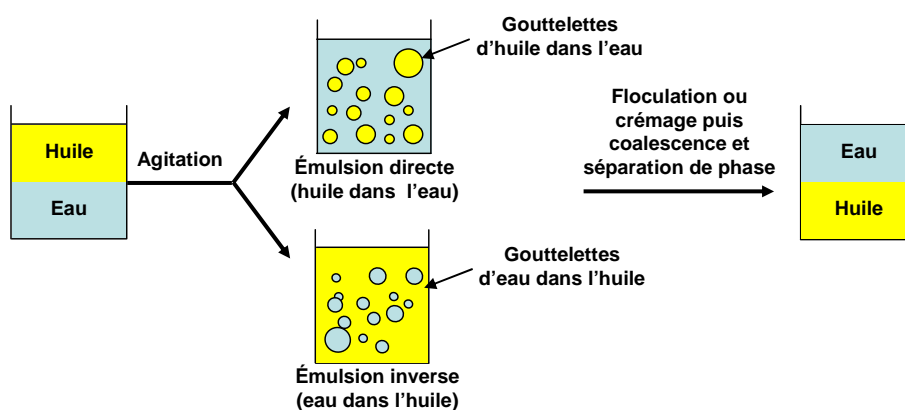


Figure I-19 : Schéma représentatif des émulsions directes et inverses

Les émulsions ainsi formées, qu'elles soient directes ou inverses, ne sont pas stables thermodynamiquement. Des phénomènes physiques de déstabilisation de ces émulsions comme la flocculation et la coalescence conduisent à une séparation de phase ce qui permet de diminuer l'énergie du système par diminution de la tension interfaciale entre les 2 liquides (Figure I-19).

En 1943, le terme de microémulsion a été proposé par Hoar et Schulman après dispersion d'une solution huileuse dans une solution aqueuse contenant des surfactants. Ils ont aussi

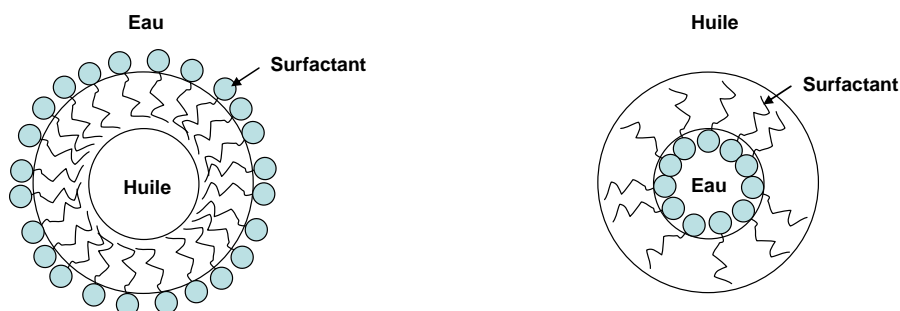
<sup>vii</sup> Water in oil microemulsion

<sup>viii</sup> Oil in water microemulsion

étudié l'effet de l'ajout d'une chaîne alcoolique de taille moyenne sur la transparence et la stabilité du système.<sup>59</sup> Le terme de microémulsion s'applique donc à une émulsion thermodynamiquement stable grâce aux molécules amphiphiles adsorbées à l'interface. Ceci permet de diminuer la tension interfaciale et l'énergie du système.

Une microémulsion se différencie aussi de l'émulsion ou macroémulsion par sa transparence et sa stabilité dans le temps. En effet, dans le cas des émulsions, la taille des gouttelettes est plus importante et la diffusion de Mie rend la solution moins transparente.

Lors de la préparation de microémulsions inverses, on utilise parfois une combinaison d'un surfactant et d'un co-surfactant qui peut être un alcool, une amine ou un acide organique. Ces molécules vont se placer à l'interface entre les molécules de tensioactifs ce qui diminue la rigidité du film de tensioactifs et de nouveau la tension interfaciale entre la phase dispersée (eau) et la phase continue (huile). On augmente aussi de cette manière la quantité d'eau solubilisable dans le cœur des micelles inverses. Les deux types de microémulsion directe (o/w) et inverse (w/o) sont schématisées dans la Figure I-20.



**Figure I-20 : Représentations schématiques d'une microémulsion directe o/w (gauche) et d'une microémulsion inverse w/o (droite)**

La taille des gouttelettes d'eau d'une microémulsion inverse w/o est comprise entre 5 et 100 nm tandis que les micelles inverses ont une taille inférieure à 5 nm.<sup>60</sup> C'est la seule différence entre la notion de micelle inverse et de microémulsion.

#### *1.4.3.1. Structure du cœur aqueux d'une microémulsion inverse*

Lors de la formation d'une microémulsion w/o, l'eau solubilisée dans le cœur des gouttelettes comprend deux parties : une partie de l'eau est dite « liée ». Cette eau hydrate la tête polaire du tensioactif ainsi que ses contre-ions qui se trouvent du côté du cœur aqueux. L'eau restante est dite « libre ». Elle se situe au « centre » de la micelle inverse.<sup>61</sup>

La quantité d'eau solubilisée dans les cœurs des micelles est caractérisée par le paramètre  $W=[H_2O]/[S]$  qui représente le rapport molaire entre l'eau et le tensioactif. D'après le modèle géométrique proposé par M.P. Pileni,<sup>62</sup> le rayon du réacteur d'eau,  $R_w$ , s'exprime sous la forme

$$R_w = 3V_{aq} [H_2O] / \sigma [S] \quad (I-17)$$

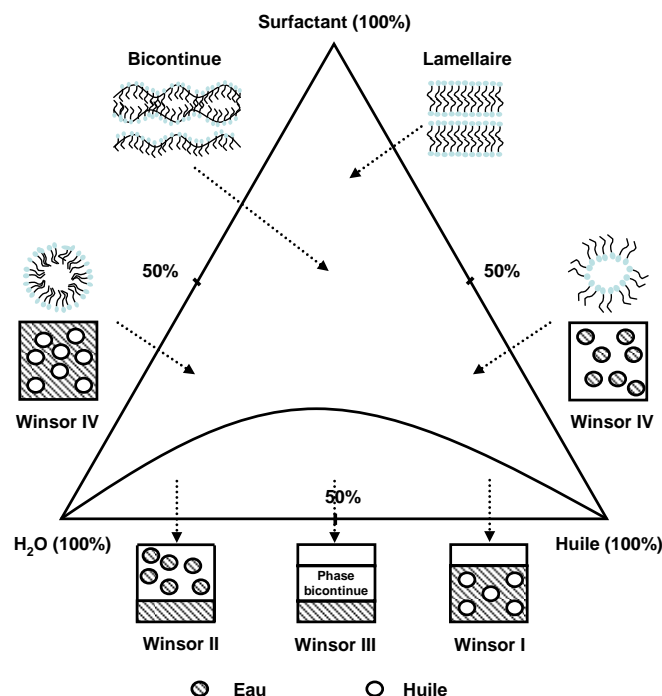
$V_{aq}$  est le volume occupé par les molécules d'eau dans la micelle,  $\sigma$  la surface occupée par la tête polaire du tensioactif et  $[S]$  la concentration en tensioactifs. La taille des micelles inverses peut être modifiée par le changement de plusieurs paramètres en particulier lorsque le rapport molaire  $W$  varie. Ainsi, le rayon des micelles augmente linéairement avec la quantité d'eau ajoutée c'est à dire avec le rapport molaire  $W$  pour une concentration en surfactants donnée. Une augmentation de  $W$  va également correspondre à un changement de structure de l'eau des cœurs aqueux par modification de la quantité d'eau libre.<sup>63</sup> Par contre, si le rapport  $W$  est constant mais que la concentration en tensioactif augmente, il y a alors une augmentation du nombre de micelles mais sans changement de taille.

#### *I.4.3.2. Auto-assemblage des tensioactifs dans les systèmes ternaires (tensioactif/huile/eau)*

Selon la proportion des constituants du système ternaire (tensioactif/huile/eau) ou quaternaire (tensioactif/co-tensioactif/huile/eau), différentes phases peuvent se former. Un diagramme de phases permet de représenter les effets de la composition du système à température constante sur le domaine d'existence et la forme des différentes phases de la microémulsion. Un tel diagramme est appelé « diagramme de phase ternaire isotherme ». Chaque sommet de ce diagramme correspond à 100% du constituant que ce soit l'huile, l'eau et le tensioactif (ou un mélange de tensioactif/co-tensioactif de ratio constant). Les domaines d'existence et le nombre de phases changent avec la température, la pression, la présence d'électrolytes et la nature du tensioactif et du solvant organique.<sup>64</sup>

Winsor a décrit les différentes phases obtenues dans les mélanges ternaires ou quaternaires en fonction des proportions des différents constituants.<sup>65</sup> Pour une proportion suffisante en tensioactif (ou en tensioactif et co-tensioactif) et pour une faible quantité en huile ou pour une faible quantité en eau, des microémulsions de type (o/w) ou (w/o) sont présentes respectivement. Ces dispersions monophasées homogènes comprenant des micelles de forme sphérique sont désignées par les phases Winsor IV. Quand la proportion d'eau ou d'huile

augmente et que la proportion en tensioactif est insuffisante pour les disperser, deux phases apparaissent : une phase homogène correspondant à une microémulsion et une phase correspondant à l'excès d'eau ou d'huile.



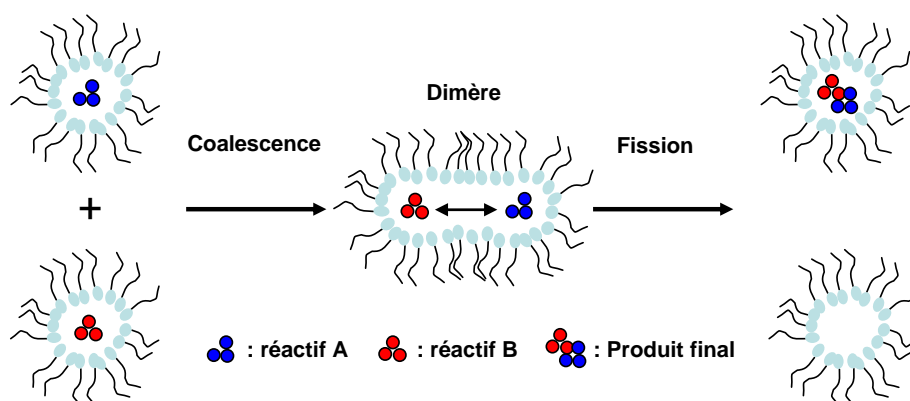
**Figure I-21 : Diagramme de phase ternaire isotherme d'un système (tensioactif/huile/eau), adapté de la référence de B. K. Paul et S.P. Moulik<sup>66</sup>**

Le système biphasé comprenant une dispersion (w/o) en contact avec un excès d'huile est appelé Winsor I alors que le système biphasé comprenant une dispersion d'eau dans l'huile en contact avec un excès d'eau est appelé Winsor II. Pour une proportion égale d'eau et d'huile et une faible concentration de tensioactifs, le système passe à un état triphasé ou phase de Winsor III. Pour une concentration plus importante en tensioactifs, des structures bi-continues formées de dispersions d'huile (o/w) et d'eau (w/o) existent dans la même phase. La représentation des différentes phases possibles dans un système ternaire (tensioactif/huile/eau) est illustrée dans la Figure I-21.

#### **I.4.4. Microémulsions inverses : Milieu confiné pour la synthèse de nanomatériaux**

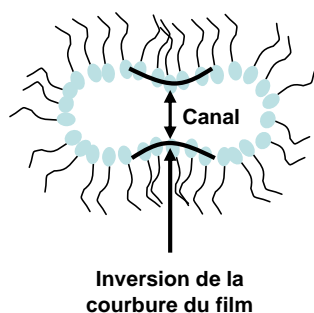
Nous allons présenter dans cette partie la synthèse de nanomatériaux en microémulsions inverses en discutant les différentes conditions qui permettent de contrôler la taille et la forme de ces derniers par cette méthode. Une microémulsion inverse est un système dynamique dans lequel se produisent des interactions et collisions entre les différentes gouttelettes soumises au mouvement brownien. Il est possible de synthétiser des nanoparticules dans un système

micellaire inverse ou autrement dit en microémulsion après, par exemple, mélange de deux microémulsions initiales ayant le même rapport molaire  $W$  et contenant les réactifs dissous dans leurs cœurs aqueux.<sup>67</sup> Les collisions entre micelles inverses forment des dimères c'est-à-dire des structures transitoires peu stables dans lesquels l'échange intermicellaire entre cœurs aqueux peut avoir lieu. Il y a ensuite séparation et formation de deux micelles inverses indépendantes, l'une contenant le produit de la réaction chimique et l'autre uniquement de l'eau. Ce mécanisme général schématisé dans la Figure I-22 n'est valable que pour des proportions stœchiométriques en réactifs et pour des réactions chimiques très rapides en supposant que la totalité des réactifs ont réagi au sein du dimère.



**Figure I-22 : Schéma général représentant la synthèse de nanoparticules en microémulsions inverses**

En pratique, la réaction chimique peut se faire soit dans le dimère ou après sa dissociation et cela dépend de la vitesse de réaction chimique c'est-à-dire de la solubilité des produits et de la stabilité des dimères.<sup>68</sup> Les collisions successives et permanentes entre micelles contenant les molécules produits de la réaction sont à l'origine du phénomène de nucléation correspondant à la formation de particules primaires stables si le nombre d'occupation moyen par micelle est suffisamment important. La taille de ces dernières augmente ensuite mais les mécanismes de croissance et de nucléation en microémulsions diffèrent de ceux observés pour une solution aqueuse homogène.<sup>60,69</sup> L'échange intermicellaire entre les cœurs des deux micelles se fait généralement d'une façon très rapide, à l'échelle de la microseconde dans le cas où la collision conduit à la formation d'un dimère.<sup>60</sup> La stabilité de ce dimère dépend fortement de la flexibilité du film de surfactant : un film flexible de surfactant à l'interface eau-huile des micelles conduit à la formation d'un dimère plus stable qu'un film rigide, ce qui a comme conséquence de faciliter l'échange intermicellaire des réactifs.<sup>70</sup> La formation d'un dimère n'est pas énergétiquement favorable puisqu'elle est associée à un changement de courbure du film de surfactants : le temps de vie d'un dimère est de l'ordre de 100 ns (Figure I-23).<sup>71</sup>



**Figure I-23 : Schéma représentatif d'un dimère après fusion des deux micelles. Il y a inversion de la courbure du film de surfactants à l'interface<sup>69</sup>**

Cette rigidité du film de tensioactifs varie fortement d'un tensioactif à l'autre. Ainsi, pour des micelles inverses à base d'AOT, seules 0,1% des collisions permettent un échange entre les cœurs aqueux.<sup>72</sup> La constante de vitesse d'échange intermicellaire  $k_{ex}^{ix}$  à température ambiante est alors comprise entre  $10^6$  et  $10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .  $k_{ex}$  augmente à  $10^8$  et  $10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour des micelles inverses formées de tensioactifs non ioniques de type EOn poly(oxyde d'éthylène).<sup>73</sup>

L'échange intermicellaire dépend aussi fortement de la nature du milieu continu (c'est-à-dire du solvant organique) car le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne du solvant organique joue sur l'interaction entre micelles lors de la formation du dimère et ainsi sur la vitesse de l'échange : l'échange intermicellaire augmente avec le nombre de carbone de la chaîne du solvant organique.<sup>68,74</sup> Quand la chaîne du solvant est longue, elle pénètre moins entre les chaînes des molécules de surfactants à l'interface eau-huile des micelles ce qui diminue la solvation de ces chaînes et facilite les interactions entre micelles. Dans le cas contraire, quand la chaîne de solvant est petite, elles sont capables de pénétrer entre les chaînes de surfactants à l'interface et solvatent fortement ces dernières ce qui se traduit par une diminution des interactions entre micelles et ensuite par une diminution de la vitesse d'échange.<sup>75</sup> Les constantes de vitesse d'échange intermicellaire dans des microémulsions à base d'AOT sont de l'ordre de  $10^6$ ,  $10^7$  et  $10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le cyclohexane, le n-heptane et le n-decane, respectivement.<sup>76</sup> Enfin, si la nature du solvant influence l'échange intermicellaire, elle influence également les distributions de taille et la polydispersité des particules finales.<sup>77</sup>

<sup>ix</sup> Constante de vitesse d'échange des réactifs entre deux cœurs micellaires aqueux suite à une collision. Elle est du second ordre et s'exprime en  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

#### I.4.4.1. Contrôle de la taille des nanoparticules en microémulsions

##### I.4.4.1.1. Simulations Monte Carlo des cinétiques de nucléation et de croissance des nanoparticules

Les cinétiques de formation des nanoparticules en microémulsions dépendent fortement de l'échange des réactifs entre les cœurs micellaires, c'est à dire de la concentration des réactifs, de la flexibilité du film de surfactants et de la taille des micelles (i.e. du rapport W).<sup>60,78</sup> La taille et la forme des nanoparticules sont en général gouvernées par la flexibilité du film à l'interface qui, à son tour, dépend du type de surfactant, des conditions thermodynamiques et de la présence d'additifs (alcool par exemple).<sup>78</sup>

C. Tojo et al. ont développé des simulations Monte Carlo afin d'étudier les cinétiques de formation des nanoparticules en microémulsions.<sup>79,80</sup> Cette approche suppose des réactions chimiques très rapides c'est-à-dire que chaque collision conduit à la formation d'une molécule produit. La croissance des nanoparticules s'explique alors par deux phénomènes plus ou moins simultanés appelés autocatalyse (si la réaction est autocatalytique) et mûrissement d'Ostwald. Au tout début de la réaction, les micelles ne contiennent que des réactifs solubilisés dans l'eau. Dans ce cas, la nature de l'échange intermicellaire dépend du gradient de concentration c'est-à-dire que les réactifs vont passer du cœur le plus concentré vers le moins concentré et le nucleus va se former dans ce dernier après réaction chimique. La formation de nuclei thermodynamiquement stables débute quand le nombre d'ions minimal par micelle ou "*critical nucleation number*" est compris entre 2 et 4.<sup>77,81</sup> Ensuite, la réaction se poursuit par échange entre les micelles contenant encore des réactifs et les nuclei déjà formés. Si la réaction est autocatalytique, elle va être catalysée par la surface d'un nucleus déjà formé, avec d'autant plus de probabilité que cette surface sera grande. Si l'échange a lieu entre deux micelles dont une seule contient un nucleus, la diffusion des réactifs va être dans le sens favorisant la réaction sur le nucleus déjà présent. Si l'échange se fait entre deux micelles dont les deux contiennent un nucleus, la diffusion des réactifs va se faire dans le sens favorisant la réaction sur le nucleus de plus grande surface. C'est pourquoi ce mode de croissance, dans lequel le nucleus joue le rôle de catalyseur pour la réaction, s'appelle croissance par autocatalyse. Lorsque la réaction se poursuit dans le temps, l'échange de nucleus devient de plus en plus important mais l'échange des réactifs reste toujours autorisé.

Le mûrissement d'Ostwald est un autre mode de croissance des nanoparticules en microémulsions, dans lequel les grosses particules vont croître au détriment des petites qui se



dissolvent, les produits de dissolution se déposant sur les grosses particules. Quand deux micelles contenant des particules de tailles différentes vont entrer en collision, la petite particule va être transférée de son propre cœur vers l'autre cœur qui contient la grosse particule et contribuer à la croissance de cette dernière. Ce mode de croissance dépend fortement de la taille du canal dans le dimère qui à son tour dépend de la flexibilité du film de surfactants. Avec un film de surfactants très flexible, l'échange intermicellaire de grosses particules est plus facile que dans le cas d'un film rigide à condition que la taille des particules déplacées soit autorisée par la flexibilité de ce dernier.<sup>60,79</sup> La différence entre ces deux modes de croissance est que l'autocatalyse dépend de l'échange des réactifs alors que le murissement d'Ostwald dépend de l'échange des produits (nucleus).<sup>60</sup>

La séparation ou la combinaison entre l'étape de nucléation et l'étape de croissance dépend de la concentration des réactifs. Pour une grande concentration de réactifs, ces deux étapes sont séparées alors que pour une faible concentration, elles se déroulent en même temps. Pour une forte concentration en réactifs, la croissance par autocatalyse est favorisée par un film de tensioactifs suffisamment rigide alors que la croissance par murissement est favorisée par un film de tensioactifs suffisamment flexible.

Quelle que soit la concentration des réactifs, en présence d'un film très flexible, la distribution finale des particules est plutôt unimodale. La croissance par murissement est favorisée et les petites particules disparaissent d'où l'obtention d'une distribution de taille uniforme. Quand la concentration en réactifs est faible, la distribution de taille est aussi unimodale indépendamment de la flexibilité du film tensioactif. Par contre, pour une concentration en réactifs importante et un film suffisamment rigide, la distribution de taille peut-être bimodale (présence de deux maxima).<sup>79,80</sup>

Enfin quand l'autocatalyse est le mode de croissance prédominant (film rigide) et quand les deux modes de croissance n'ont pas lieu simultanément (forte concentration en réactifs), la distribution de taille est bimodale. La polydispersité va être aussi influencée par la flexibilité du film : un film plus flexible conduit à une polydispersité plus grande qu'un film rigide durant tout le temps de la réaction.<sup>79,80</sup>

Une autre simulation Monte Carlo a été menée par M. de Dios et al. pour étudier l'interaction entre vitesse de réaction et échange intermicellaire et leurs effets sur les deux mécanismes de nucléation et de croissance des nanoparticules synthétisées en microémulsions.<sup>70</sup> Cette étude

montre que la vitesse de réaction affecte non seulement la formation des nuclei mais aussi leur croissance que ce soit par autocatalyse ou par murissement d'Ostwald. Au début de la synthèse et quelle que soit la vitesse de la réaction, la formation des nuclei a lieu mais la nucléation est plus rapide si la réaction est rapide. Au début de la croissance, les nuclei se forment par autocatalyse (pour une réaction autocatalytique) puisqu'on a présence de réactifs libres mais aussi par mûrissement puisque les particules sont alors très petites et peuvent s'échanger à travers les canaux des dimères. Lorsque la réaction chimique est lente, la probabilité de formation des produits est plus faible ce qui se traduit par l'apparition d'un faible nombre de nuclei au début de la synthèse. Cette étape de nucléation se poursuit sur une longue période au cours de la synthèse, en raison de la présence persistante de réactifs dans le cœur des micelles. Dans les étapes suivantes de la réaction, la croissance des nuclei formés peut se faire alors soit par autocatalyse sur les plus gros nucleus soit par mûrissement puisqu'on a toujours formation de nuclei qui peuvent être transférés d'une micelle à une autre. Dans ce cas, la croissance par ces deux processus a lieu sur une longue période et conduit à la formation de grosses particules. Inversement, si la réaction est rapide, les réactifs réagissent rapidement d'où la formation d'un grand nombre de nuclei durant la première phase de la synthèse. Il n'y a donc ensuite plus de réactif libre et la croissance ne peut se produire que par murissement d'Ostwald. Cette étape est limitée par la taille du canal et dans ce cas, les particules finales obtenues sont donc plus petites.

Pour résumer, les particules croissent plus longtemps et atteignent des tailles plus importantes quand la vitesse de la réaction est lente alors que la croissance est plus rapide et la taille plus petite pour une vitesse de réaction rapide.

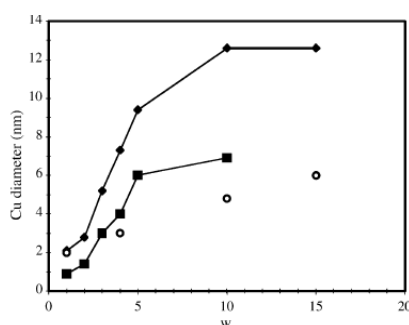
#### *1.4.4.1.2. Influence du rapport molaire $W$*

Le rapport  $W$  affecte également l'échange intermicellaire. Han et al.<sup>82</sup> ont montré par exemple une relation entre ce rapport et la flexibilité du film de surfactants à l'interface des micelles lors de la synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) dans des microémulsions utilisant un tensioactif non ionique. D'après cette étude, la rigidité donc la stabilité du film de surfactants à l'interface augmente avec la diminution de  $W$ . Cette stabilité diminue le temps de vie des dimères et conduit à des canaux plus étroits. Au final, il en résulte une petite taille de particules et une distribution de taille uniforme. Dans le cas contraire, si on augmente le rapport  $W$ , la flexibilité du film augmente grâce à l'augmentation de la quantité d'eau libre dans le cœur des micelles. La taille des canaux et par suite le taux d'échange augmentent d'où l'obtention de grosses particules avec une polydispersité importante.

La taille des micelles en microémulsions inverses dépend du rapport  $W$ . C'est le seul paramètre qui peut changer la taille des micelles.<sup>75</sup> D'après M. P. Pileni, dans le cas de microémulsions à base d'AOT comme surfactant, le diamètre des « réservoirs » internes aqueux est relié au rapport molaire  $W$  par l'équation (I-18)<sup>62</sup>

$$D(\text{nm}) = 0,3W \quad (\text{I-18})$$

La taille des micelles inverses augmente ainsi linéairement avec la quantité d'eau ajoutée c'est à dire avec le rapport  $W$ . Le rapport  $W$  permet de modifier aussi la structure de l'eau contenue dans les micelles. Cette structure joue un rôle important dans le contrôle de la taille des particules.<sup>83</sup> En effet, pour de faibles valeurs de  $W$ , l'eau dans le cœur des micelles est adsorbée ou liée par le film de surfactants afin d'hydrater les têtes polaires et les contre-ions (dans le cas d'un tensioactif ionique). L'augmentation du rapport  $W$  permet de constituer un réservoir d'« eau libre » dans lequel la réaction a lieu<sup>63,83,84</sup> et peut induire une augmentation de la taille des nanoparticules. I. Liseicki a démontré expérimentalement cette augmentation de taille pour des nanoparticules de cuivre dans des micelles inverses à base d'AOT (Figure I-24).<sup>85</sup> Dans le cas où l'eau est liée (i.e. faible valeur de  $W$ ), l'hydratation des réactifs est très faible ce qui diminue la vitesse de la réaction. Au contraire, l'augmentation de  $W$  induit une augmentation de l'hydratation des réactifs ce qui augmente la vitesse de la réaction. En termes de taille de particules, un plateau est atteint pour une certaine valeur de  $W$  correspondant à une hydratation complète des réactifs et une augmentation d'eau n'a alors plus d'effet sur la taille.<sup>83,86</sup> La valeur limite de  $W$  à partir de laquelle la taille des particules est constante dépend des matériaux synthétisés.<sup>75</sup> La distribution de taille et la polydispersité des particules finales dépendent aussi de ce rapport comme mentionné précédemment.<sup>77,87</sup>



**Figure I-24 : Exemple d'une variation de diamètre moyen de nanocristaux de cuivre synthétisés dans des micelles inverses mixtes à base de Na(AOT) et Cu(AOT)<sub>2</sub>, (avec [AOT]<sub>totale</sub>=0,1M) en fonction du rapport molaire  $W$ . L'agent réducteur est l'hydrazine avec  $[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{Cu}(\text{AOT})_2]=3$ . Le solvant est le cyclohexane (■) et l'isooctane (◆). Le diamètre des micelles inverses d'AOT en fonction est donné aussi (○) ; d'après I.**

Liseicki<sup>85</sup>

#### *1.4.4.1.3. Effet de la concentration des réactifs*

B. Niemann et al. ont récemment montré l'effet de la présence d'un réactif en excès sur la taille finale des particules lors de la synthèse de nanoparticules de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) en microémulsion inverse.<sup>88</sup> Pour des réactifs ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{BaCl}_2$ ) introduits en quantité stœchiométrique ou avec une faible différence sur les concentrations initiales ( $\Delta c \leq 0,075 \text{ mol/l}$ ), les deux étapes de nucléation et de croissance sont rapides. Lorsque la taille des nanoparticules atteint la taille des micelles, la couche de surfactants constitue une barrière pour la croissance et stabilise la particule finale. Si l'un des réactifs est fortement en excès ( $\Delta c > 0,075 \text{ mol/l}$ ), la concentration en électrolytes dans les micelles augmente ce qui déstabilise la couche de surfactant ; cette couche n'est alors plus capable de limiter la taille des particules comme dans le cas précédent et des nanoparticules en forme de cube ou de plaquette apparaissent.

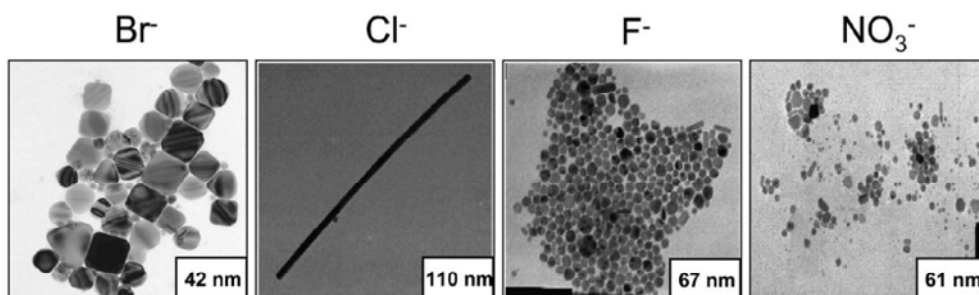
#### *1.4.4.1.4. Effet du surfactant et des additifs*

Plusieurs études portent sur les effets des additifs tels que des molécules organiques ou des ions sur le contrôle de la forme des nanoparticules.<sup>89,90</sup> L'adsorption sélective de ces additifs sur certaines faces cristallines des nanomatériaux en cours de croissance permet de diriger la croissance des nanoparticules pour un meilleur contrôle de la taille et de la forme.

Quand la surface des nanoparticules en cours de croissance atteint le film de tensioactifs à l'interface huile/eau, l'hydratation des réactifs libres diminue en raison de la diminution de la quantité d'eau libre dans le milieu. Ceci favorise plutôt la formation d'un autre nucleus que la poursuite de la croissance des particules déjà formées.<sup>88</sup> Cependant, même si ce processus favorise la nucléation et limite la croissance des particules, la formation de grosses particules peut quand même avoir lieu. En effet ce processus peut ne pas être capable de stabiliser à lui seul la taille des particules finales parce qu'il dépend fortement de la flexibilité du film de surfactants. L'adsorption des molécules de surfactants à la surface des particules en cours de croissance peut aussi permettre de limiter la taille des particules finales.<sup>77</sup> Il faut donc retenir que la synthèse de nanoparticules de taille limitée par la taille des micelles est une image un peu trop simplifiée car ce comportement est très variable d'un matériau à l'autre.

Ainsi, Boutonnet et al.<sup>91</sup> ont montré que la synthèse de particules métalliques monodisperses (Pt, Pd, Rh, Ir) de taille 3-5 nm après réduction des sels métalliques avec l'hydrazine semble indépendante de W et de la concentration des réactifs. Ceci confirmerait que, dans ce cas, l'adsorption des surfactants est le seul paramètre de contrôle.

M. P. Pileni a montré par ailleurs que l'ajout de différents types de sels ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), à une concentration donnée, change considérablement la forme des nanoparticules de cuivre selon la nature du sel ajouté. Pour des microémulsions dont la structure comprend des cylindres interconnectés,<sup>92</sup> le rôle de gabarit des micelles n'est pas le seul paramètre qui contrôle la forme des particules finales puisque cette forme dépend fortement de la nature du sel (Figure I-25).



**Figure I-25 : Images TEM de nanoparticules de cuivre produites dans des “ templates ” en forme de cylindres interconnectés en présence de différents anions.  $[\text{NaCl}] = [\text{NaBr}] = [\text{NaF}] = [\text{NaNO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$  ; d'après M. P. Pileni<sup>92</sup>**

#### I.4.4.2. Des nanoparticules aux nanofils

Depuis plusieurs années, la littérature montre que les micelles inverses constituent une voie importante pour la synthèse et le contrôle de la taille de nanoparticules sphériques. Ce contrôle de taille, qui dépend fortement de la microémulsion et des conditions expérimentales<sup>87</sup>, a été observé pour une grande variété de nanoparticules métalliques (Ir, Pt, Cd, ...).<sup>69</sup>

A titre d'exemples, des nanoparticules de nickel métallique ont été synthétisées à 73°C après réduction du chlorure de nickel ( $\text{NiCl}$ ) avec de l'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) dans le système ternaire (CTAB/n-hexanol/eau) c'est à dire à base d'un tensioactif cationique.<sup>93</sup> Des nanoparticules de cuivre métallique ont été synthétisées après réduction de chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) avec du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) dans le système quaternaire (Triton X-100/eau/n-hexanol/cyclohexane) à base d'un tensioactif non ionique. Dans ce cas, la formation de nanoparticules métalliques de cuivre est favorisée au détriment de l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) en raison de la faible quantité d'eau et de la forte concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les cœurs aqueux.<sup>94</sup> Des nanoparticules d'argent de diamètre 2-5 nm ont aussi été synthétisées après réduction du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) avec de l'hydrazine dans le système ternaire (AOT/eau/dodécane) c'est-à-dire à base d'un tensioactif anionique. Des tensioactifs fonctionnalisés peuvent aussi être utilisés comme réactifs comme par exemple dans le cas de

la synthèse en microémulsion inverse de nanoparticules d'argent où les tensioactifs utilisés sont Ag(AOT) et Na(AOT).<sup>95</sup> L'utilisation d'un surfactant fonctionnalisé permet d'obtenir des nanomatériaux à haut degré de cristallinité.<sup>96</sup> Des nanoparticules bimétalliques de diamètre 2-5 nm telles que Pt-Ru ont aussi été synthétisées en microémulsions inverses dans le système (Triton X-100/eau/2-propanol/cyclohexane).<sup>97</sup>

Enfin, on peut mentionner que d'autres types de nanoparticules tels que les oxydes métalliques ( $\text{TiO}_2$ ,<sup>98</sup>  $\text{CuO}$  <sup>82</sup>) et les semiconducteurs comme CdS <sup>99</sup> ont été synthétisés avec succès par cette technique.

#### *1.4.4.2.1. Synthèse de nanostructures non sphériques*

Généralement les micelles sont utilisées comme des gabarits (ou *template*) afin de contrôler la taille et la forme des particules finales mais dans certains cas, typiquement les oxydes, on obtient des particules de taille et de forme bien supérieures à celles des micelles inverses initiales. Ainsi, si les micelles inverses jouent ce rôle pour les particules métalliques sphériques mentionnées précédemment, la formation de structures unidimensionnelles de forme allongée témoigne que des micelles sphériques peuvent être à l'origine d'une croissance orientée liée à l'adsorption spécifique des surfactants sur les faces des nanoparticules primaires.

#### *1.4.4.2.2. Nanostructures unidimensionnelles 1-D*

La synthèse en microémulsions inverses peut conduire à la formation de nanostructures unidimensionnelles 1-D telles que des nanobâtonnets et des nanofils. Le mécanisme général de croissance qui conduit à la formation de ces structures est clairement lié à plusieurs phénomènes

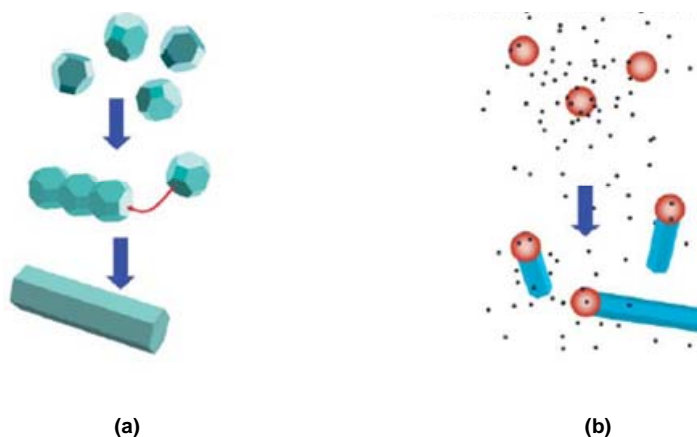
Dans un premier temps, des micelles inverses de forme allongée peuvent jouer leur rôle de " *template* " en conduisant à la formation de nucleus puis, après croissance, de structures de forme cylindrique. Dans ce cas, les micelles « dirigent » la croissance des nanostructures 1-D. Pour le cuivre, la synthèse de nanotiges a été effectuée dans des micelles de forme cylindrique alors que la synthèse de nanoparticules sphériques s'obtient seulement pour des micelles de forme sphérique.<sup>92</sup> Le système ternaire utilisé est  $\text{Cu}(\text{AOT})_2/\text{isooctane}/\text{eau}$ .

Un autre mécanisme proposé pour la formation de structures anisotropes unidimensionnelles est l'attachement orienté. Cela concerne plusieurs exemples de nanomatériaux cristallisés réalisés à partir de micelles initiales sphériques.<sup>100</sup> Les nanocristaux formés en début de

synthèse s'arrangent et coalescent entre eux selon une orientation cristallographique préférée pour donner au final des nanobâtonnets ou des nanofils. La force motrice qui favorise cet attachement orienté vient de ce que les nanocristaux se réarrangent de manière à diminuer l'énergie totale du système en éliminant les faces cristallines les plus énergétiques.<sup>101,102</sup> Zhang et al. ont étudié la formation de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) de section rectangulaire en microémulsions inverses.<sup>103</sup> Dans ce cas, la morphologie du produit final ne dépend pas de la forme des micelles et la croissance n'est pas le résultat d'une interaction inorganique-organique entre les nanocristaux et les surfactants. Elle est uniquement due aux propriétés anisotropes des nanocristaux de ZnO qui subissent un attachement orienté dans la direction [001].

Parallèlement, en solution homogène et non en microémulsion, la présence d'additifs organiques comme un mélange des tensioactifs conduit à des interactions organique-inorganique spécifiques avec les nanocristaux primaires pour une croissance ultérieure unidirectionnelle.<sup>104,105</sup> En effet, l'adsorption préférentielle ou spécifique des tensioactifs sur certaines faces cristallographiques inhibe, ou au contraire favorise, les vitesses de croissance du matériau selon certaines directions (Figure I-26-a).<sup>102</sup>

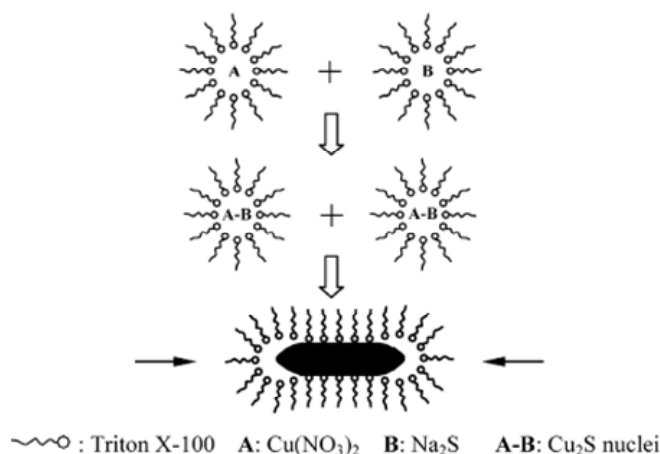
Toujours en solution homogène, on peut aussi mentionner les croissances unidirectionnelles induites ou catalysées par des précurseurs.<sup>102</sup> Ainsi des nanotiges et des nanofils d'InP ont été formés après décomposition thermique de précurseurs organométalliques auprès de nanoparticules métalliques servant ensuite de catalyseurs pour la croissance de structures finales 1-D (Figure I-26-b).<sup>106</sup> Liu et al. ont proposé une cristallisation orientée lorsque des nanotiges cristallisées de tungstate de zinc ( $\text{ZnWO}_4$ ) sont en présence de nanoparticules amorphes du même composé obtenues par simple co-précipitation de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) et de tungstate de sodium ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ). Pour ces synthèses à reflux ou en conditions hydrothermales, les nanotiges induisent à leur extrémité la cristallisation des nanoparticules amorphes.<sup>107</sup>



**Figure I-26 : Représentations schématiques des mécanismes de croissance par (a) attachement orienté et (b) catalysés par des précurseurs cristallisés ; d'après P. D. Cozzoli<sup>102</sup>**

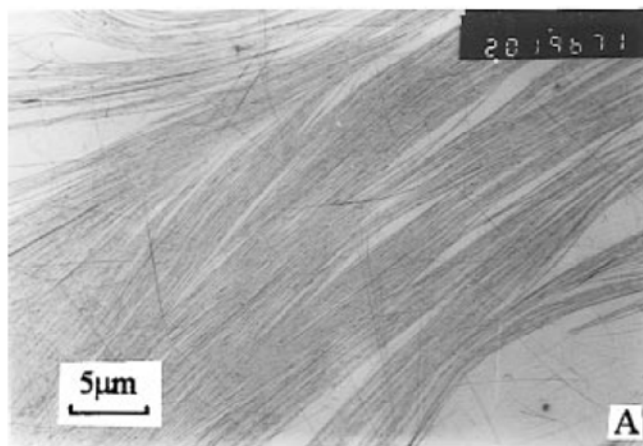
Par ailleurs et de nouveau en microémulsions, de nombreuses synthèses conduisent à des particules primaires amorphes. L'attachement orienté ne peut alors expliquer l'obtention de particules finales cristallisées de type nanobâtonnets ou nanofils. En effet, les particules amorphes ne possèdent pas de structure cristalline donc d'orientations initiales ou de directions privilégiées. La première étude a été publiée par l'équipe de Limin Qi qui décrit par un mécanisme d'agrégation orientée la formation de nanofils de carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) à partir d'une microémulsion à base de tensioactifs non ioniques, le  $\text{C}_{12}\text{E}_4$ .<sup>108</sup> La nucléation en début de synthèse conduit à la formation de nanoparticules sphériques amorphes. Le mécanisme de croissance qui suppose une agrégation continue de particules amorphes et/ou de réactifs combinée à une cristallisation progressive n'est que partiellement comprise.<sup>109</sup> Cette croissance unidirectionnelle pourrait être attribuée à une forte adsorption des tensioactifs sur les faces latérales, à une flexibilité plus importante du film de tensioactifs aux extrémités (permettant aux réactifs ou aux particules amorphes de s'agréger selon la direction de croissance) et enfin, aux propriétés de croissance du matériau concerné (Figure I-27).





**Figure I-27 : Représentation schématique du mécanisme de croissance par agrégation orientée pour des nanofils de  $\text{Cu}_2\text{S}$  dans le système (Triton X-100/cyclohexane/eau). Les flèches indiquent l'axe de croissance préférentiel ; d'après Y. Ding<sup>110</sup>**

Ce mécanisme concerne de nombreux matériaux tels que  $\text{Cu}_2\text{S}$  pour des microémulsions à base de Triton<sup>110</sup> mais aussi plusieurs oxydes comme le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), le carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ), le sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ )<sup>111</sup> et le sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) pour des microémulsions inverses à base d'AOT.<sup>112</sup> Pour le  $\text{BaCO}_3$ , la longueur des nanofils peut atteindre 100  $\mu\text{m}$  alors que les diamètres se situent dans un intervalle de 10-30 nm. (Figure I-28).



**Figure I-28 : Image TEM de nanofils de  $\text{BaCO}_3$  synthétisés dans le système ( $\text{C}_{12}\text{E}_4$ /cyclohexane/eau) après une période de vieillissement de deux jours<sup>108</sup>**

Le rapport W a également un effet sur la forme et la taille de ces nanostructures :

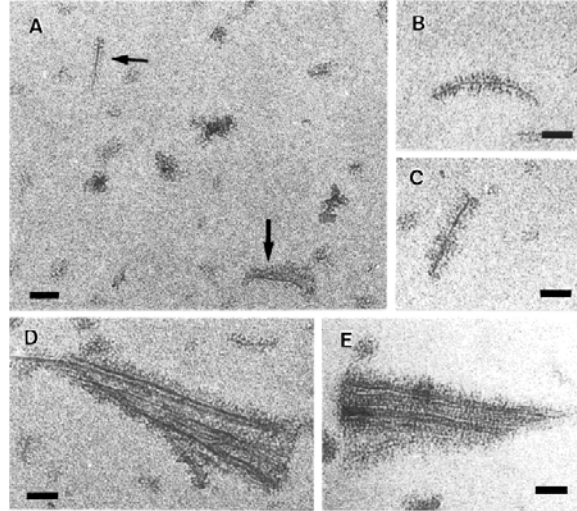
- pour de faibles valeurs de W, l'interface est rigide d'où l'obtention préférentielle de nanoparticules sphériques,

- pour des valeurs plus grandes de  $W$ , l'agrégation orientée favorise la formation de nanostructures 1-D mais dont la section peut varier avec  $W$

Colfen et al. propose enfin un dernier mécanisme de croissance à partir de nanoparticules primaires amorphes. Ces nanoparticules stabilisées par le film de tensioactifs s'agglomèrent comme illustré sur la Figure I-29 et Figure I-30 puis cristallisent après des transformations ou réorganisations internes aux agglomérats.<sup>113</sup> Ce mécanisme de cristallisation par agrégation, à l'échelle mésoscopique, peut conduire à la formation de structures larges et complexes présentant un fort degré d'anisotropie.

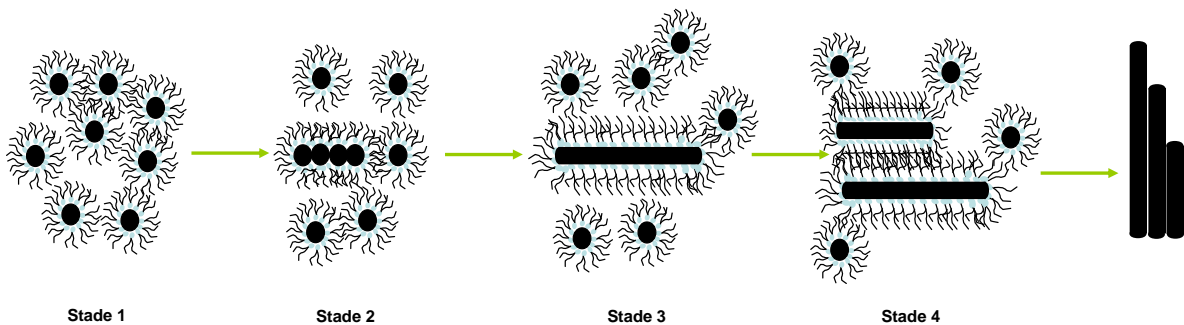
Ces transformations dépendent fortement des forces de liaison à l'interface inorganique-organique. Ces interactions ont ainsi été corrélées à la charge de surface des particules primaires ainsi qu'à leur degré d'hydratation c'est-à-dire à la quantité d'eau disponible dans les micelles initiales.<sup>100,114,115</sup> Pour  $\text{BaSO}_4$  et des microémulsions à base d'AOT, le changement du rapport molaire entre les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  conduit ainsi à plusieurs formes. Pour un excès de  $\text{SO}_4^{2-}$  les interactions entre particules et groupements sulfonates de l'AOT sont faibles et les particules cristallisent avec des formes quasi-sphériques.<sup>100,113</sup> A l'inverse, si les ions  $\text{Ba}^{2+}$  sont en excès, les particules sont alors chargées positivement ce qui augmente les interactions inorganique-organique. Ceci empêche la cristallisation des particules primaires. Les particules amorphes stabilisées par le film d'AOT ont alors tendance à s'agglomérer en raison des interactions hydrophobes entre chaînes pendantes de l'AOT. Les réorganisations internes à ces agglomérats de plusieurs particules amorphes donnent des nanobâtonnets cristallisés.

De manière similaire, des structures fortement anisotropes ont été observées par Qi et al. pour une synthèse de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) dans une solution aqueuse en présence de polymères.<sup>115</sup> Les particules primaires amorphes stabilisées par le polymère<sup>115</sup> ou, l'AOT<sup>100</sup> pour une synthèse en microémulsion, commencent à s'agréger en raison des forces attractives entre les chaînes hydrocarbonées (stades 1 et 2, de la Figure I-30). La cristallisation des nanoparticules de  $\text{BaSO}_4$  se fait comme précédemment dans l'agrégat suite à des réarrangements internes (stade 3, de la Figure I-30). Les interactions organique-inorganique diminuent ce qui entraîne une cristallisation des nanobâtonnets ainsi produits. L'adsorption préférentielle des surfactants sur les faces latérales ou une flexibilité plus importante du film de tensioactifs à chaque extrémité dirige par la suite la croissance dans une direction donnée.



**Figure I-29 : Les premiers stades de la formation des fibres de BaSO<sub>4</sub> à température ambiante, avec :**  
**(A) des agrégats de nanoparticules après 1h et les réorganisations internes conduisant à la formation de**  
**filaments individuels (flèches). (B et C) croissance de ces filaments à partir des nanoparticules encore**  
**disponibles (2-3h). (D et E) Interactions entre filaments primaires conduisant aux structures**  
**filamenteuses. L'échantillon est préparé en microémulsion et sans agitation à W=10,**  
**[NaAOT]:[Ba(AOT)<sub>2</sub>]=50:1, [Ba<sup>2+</sup>]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=5:1, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=20mM, T=18-22°C. L'échelle est de 50 nm pour**  
**chaque image MET ; d'après M. Li et S. Mann<sup>100</sup>**

Lorsque que toutes les particules amorphes sont consommées, la croissance de structures encore plus larges s'explique par une inter-digitation entre les chaînes pendantes des tensioactifs adsorbés sur les différents nanofils (stade 4 et 5, de la Figure I-30). Cela conduit à la formation de “*bundles*” ou paquets de nanofils associés entre eux par une bicouche de surfactants.<sup>113</sup>



**Figure I-30 : Mécanisme général de formation de structures fibreuses à partir de nanoparticules primaires amorphes et de nanobâtonnets/nanofils cristallisés**

## I.5. Conclusion

Des nanocristaux ONL comme ZnO, KNbO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, KTP et Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ont montré des rendements élevés de conversion de fréquence en génération de second harmonique. Pour des

tailles de 50-100 nm, ces nanocristaux montrent un bon contraste en microscopie multi-photonique et certains commencent à constituer des objets intéressants voire prometteurs pour l'imagerie biomédicale.

Les premiers essais de synthèse de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ , connu également pour ses propriétés paramagnétiques et sa biocompatibilité, effectués soit par une simple coprécipitation soit par coprécipitation suivie d'un traitement hydrothermal, n'étaient pas très encourageants pour les applications biologiques visées car ils conduisaient à des agrégats de nanocristaux ou à la formation de bâtonnets microcristallins, respectivement. Nous nous sommes donc orientés dans une autre voie et avons décrit la méthode de synthèse des nanomatériaux en microémulsions inverses. Les tensioactifs, molécules amphiphiles qui comportent deux parties de polarités différentes (hydrophile et hydrophobe), peuvent s'adsorber aux interfaces de nature différentes (par exemple huile et eau) et abaisser les tensions interfaciales. À une concentration définie, l'auto-assemblage de ces molécules dans l'eau ou dans un mélange d'eau et d'huile conduit à la formation de structures organisées dites « micelles ». Selon la nature et la forme de la molécule tensioactive et les proportions des composants qui constituent le système tensioactif/huile/eau, plusieurs formes d'organisations peuvent être obtenues. Parmi celles-ci, on trouve les micelles inverses sphériques qui correspondent à des nanogouttelettes nanométriques d'eau dispersées dans une phase continue huileuse. Ces dernières peuvent être considérées comme des nanoréacteurs pour la synthèse de nanoparticules. Ainsi, d'après la littérature, plusieurs types de nanoparticules sphériques (métaux, semiconducteurs, oxydes et sels métalliques) ont été obtenus par cette approche. De plus, cette méthode permet en général un bon contrôle de leur taille ainsi que de leur forme (sphérique, cubique,...) en variant plusieurs paramètres comme le rapport molaire W, la concentration des réactifs, la nature du tensioactif ainsi que la présence d'additifs (sels par exemple).

Toutefois, la synthèse en microémulsion inverse peut aussi conduire à d'autres types de nanoparticules. Ainsi, des structures unidimensionnelles (1-D) très longues telles que des nanobâtonnets, nanofils ou des structures filamenteuses complexes peuvent aussi se former : les micelles ne sont alors pas le seul paramètre de contrôle de la forme et de la taille. Les différentes hypothèses suggérées pour la formation de telles structures ont été détaillées à partir de nombreux exemples de la littérature.

Dans la suite de ce travail, deux systèmes micellaires AOT/alcanes/eau et Triton X-100/hexan-1-ol/cyclohexane/eau vont être étudiés pour la synthèse de l'iodate de fer, avec comme principal objectif, la formation de nanoparticules sphériques de diamètre inférieur à 100 nm.

**CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE  
NANOCRISTAUX D'IODATE DE FER DANS LE SYSTÈME  
TERNAIRE (AOT/ALCANE/EAU)**



## II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE NANOCRISTAUX D'IODATE DE FER DANS LE SYSTÈME TERNAIRE (AOT/ALCANE/EAU)

### II.1. Introduction

Nous allons étudier dans ce chapitre la synthèse de nanoparticules d'iodate de fer  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  dans le système ternaire AOT/isooctane/eau. Le tensioactif utilisé (AOT), de nature anionique, est l'un des tensioactifs les plus répandus pour cette voie de synthèse. En effet, ce système, actuellement bien référencé, repose sur la formation de nanogouttelettes d'eau de taille nanométrique stabilisées dans l'isooctane. Elles sont utilisées comme « nano-réacteurs » pour la formation des nanoparticules d'iodate de fer. Ces dernières devraient permettre en effet un contrôle éventuel de la taille et de la forme des particules ainsi produites. Pour ces raisons, nous avons choisi cette voie de synthèse qui devrait permettre également à la fois d'éviter l'agglomération des nanomatériaux obtenus puis de les fonctionnaliser pour une utilisation ultérieure en tant qu'agent de contraste spécifique dans les domaines de l'imagerie cellulaire ou bactérienne.

Dans ce chapitre on rappellera tout d'abord les structures de l'AOT et d'une micelle inverse ainsi que les différentes phases présentes dans le diagramme ternaire AOT/isooctane/eau à température ambiante. Le protocole de synthèse ainsi qu'une discussion sur les différentes conditions expérimentales qui nous ont conduits à ce protocole puis, à son amélioration, sont ensuite présentées. La suite du chapitre comprend une étude complète des différents mécanismes élémentaires (présentés de manière générale au chapitre 1) conduisant à la formation de nanoparticules en microémulsions. Ainsi, les cinétiques chimiques de formation des molécules produits d'iodate de fer, après mélange des microémulsions initiales, ont été mesurées par spectrophotométrie d'absorption UV-visible. Les mécanismes de croissance comprenant l'apparition de particules amorphes primaires puis leur agrégation conduisant à des nanobâtonnets cristallisés ont été étudiés par une combinaison de techniques expérimentales regroupant la diffraction des rayons X, l'imagerie MET, la diffusion dynamique de la lumière ainsi que la diffusion Hyper-Rayleigh. Cette dernière technique, récemment implémentée au laboratoire SYMME, permet de détecter « *in-situ* » la présence de nanoparticules d'iodate de fer cristallisées. Elle s'est avérée particulièrement utile pour comprendre l'influence des conditions expérimentales sur les cinétiques de cristallisation.



Enfin, au regard des différents mécanismes de croissance de nanostructures 1-D récemment proposés dans la littérature, plusieurs hypothèses sont émises et discutées en fin de chapitre dans le but d'expliquer la formation des nanobâtonnets cristallisés de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ .

## II.2. Le sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (Na(AOT)) : Structure, forme et diagramme ternaire

L'AOT est le nom commercial de la molécule de sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate ou dioctyl sodium sulfosuccinate. Cette molécule possède une masse molaire de 444,56 g/mol et sa formule brute est  $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$ .

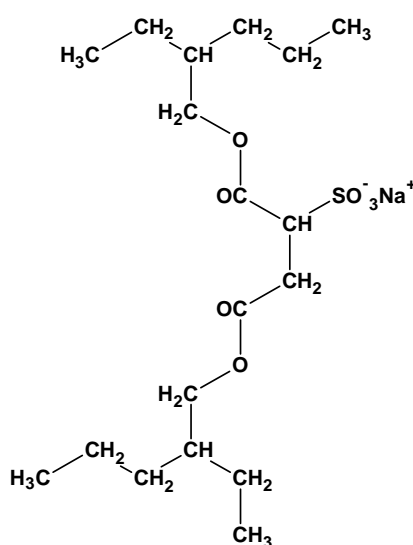


Figure II-1 : Structure de la molécule d'AOT

L'AOT est une molécule qui comporte dans sa structure deux chaînes carbonées ( $\text{C}_8$ ) ramifiées symétriques (Figure II-1). Ces deux chaînes constituent sa partie hydrophobe. La tête polaire est formée d'un groupe sulfonate  $\text{SO}_3^-$  chargé négativement avec  $\text{Na}^+$  comme contre-ion. Ce tensioactif anionique est particulièrement répandu dans la synthèse micellaire. Il est d'une part soluble dans la plupart des solvants organiques et il permet d'autre part de former des micelles inverses sans l'ajout de co-surfactants (des alcools par exemple) comme dans le cas des tensioactifs non ioniques de types  $\text{C}_m\text{E}_n$ . Sa concentration micellaire critique est de l'ordre de 1mM.

De plus, son "packing parameter" avec  $v > a_0 l_c$  favorise la formation de micelles inverses.<sup>62</sup> D'après la Figure II-2, la molécule d'AOT présente effectivement une forme conique avec un volume occupé par la double chaîne carbonée bien supérieur à celui de la tête polaire.

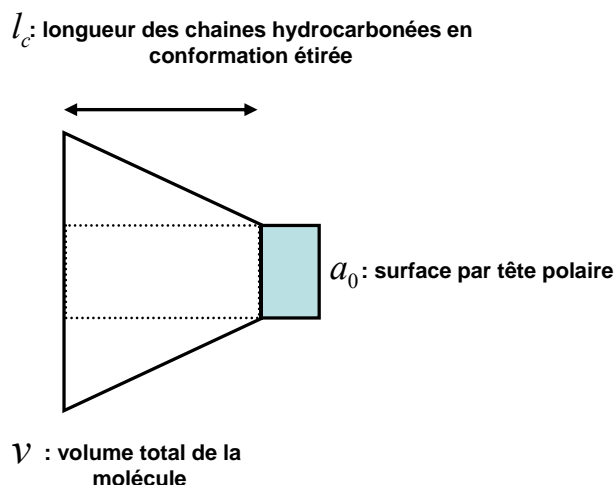


Figure II-2 : Forme de la molécule d'AOT ; d'après Pileni<sup>62</sup>

L'intérêt porté à l'AOT dans le domaine des microémulsions vient aussi du diagramme ternaire du système AOT/isooctane/eau schématisé dans la Figure II-3. Il montre en effet l'existence d'un large domaine de phase micellaire inverse noté  $L_2$ , d'où le choix de ce système avec l'AOT comme tensioactif et l'isooctane comme phase organique. Une grande proportion d'eau et de réactifs peut donc être solubilisée et stabilisée d'où la formation d'une quantité non négligeable de nanomatériaux. Ce dernier point est essentiel car l'un des inconvénients de l'approche microémulsion, pour d'autres systèmes ternaires, est justement la faible quantité de nanoparticules produites.<sup>116</sup>

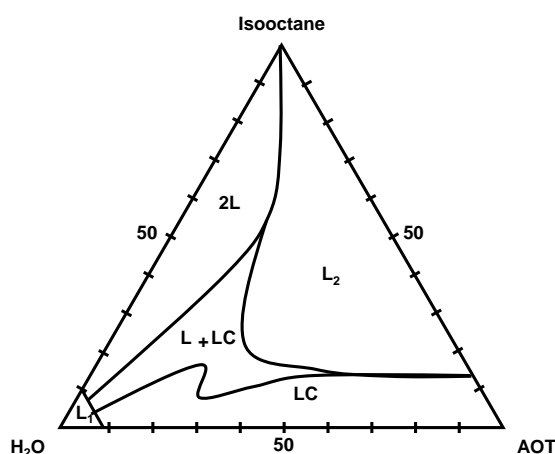


Figure II-3 : Diagramme de phase ternaire du système Eau/AOT/Isooctane à 25°C avec  $L_2$  : phase micellaire inverse,  $L_1$  : phase micellaire directe, 2L : émulsion, LC : cristaux liquides (phases lamellaires et hexagonales), L+LC : phase des cristaux liquides en équilibre avec une autre phase aqueuse ; d'après Tamamushi et Watanabe<sup>117</sup>

Dans le domaine  $L_2$  et pour une concentration donnée d'AOT dans l'isooctane, les micelles inverses sont caractérisées par le paramètre  $W=[H_2O]/[AOT]$  qui est le rapport entre les concentrations molaires en eau et en tensioactif. D'après la littérature, plusieurs techniques expérimentales permettent de déterminer la structure interne des micelles inverses. On peut citer la diffusion des rayons X à petits angles (SAXS), la diffusion des neutrons à petits angles (SANS), la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la microscopie électronique en transmission (MET).<sup>61</sup> Le cœur aqueux d'une micelle inverse à base d'AOT est, comme dans toute autre microémulsion, constituée de deux parties :

- l'eau complètement liée aux molécules de tensioactif car hydratant les têtes polaires chargées négativement de l'AOT et en partie les contre-ions  $Na^+$
- l'eau située au centre de la micelle. Cette partie mobile et libre permet de confiner la réaction chimique après mélange des réactifs.

Le degré d'hydratation des têtes polaires et de leurs contre-ions dépend de la taille de la micelle (c'est à dire du rapport  $W$ ) mais aussi de la concentration en réactifs.<sup>118</sup>

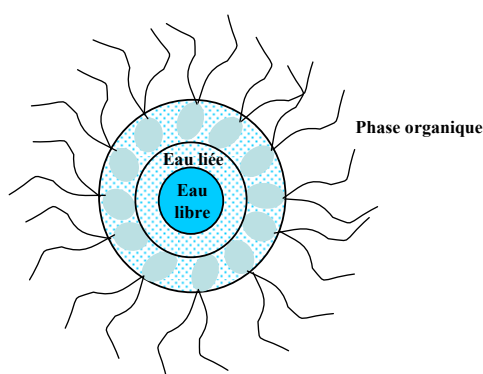


Figure II-4: Structure d'une microémulsion inverse d'après Moulik et Paul<sup>61</sup>

Le terme de « micelle » est habituellement employé pour les faibles valeurs de  $W$  c'est-à-dire lorsque toute l'eau du cœur aqueux est liée et immobilisée par l'hydratation des têtes polaires. À l'inverse, on parlera préférentiellement de « microémulsion » quand la quantité d'eau augmente et qu'une partie de cette eau reste libre (Figure II-4).

## II.3. Protocole expérimental de synthèse de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ par voie micellaire

### II.3.1. Réactifs

L'acide iodique ( $\text{HIO}_3$ , A.C.S reagent Grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$ ) et le nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , A.C.S reagent Grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$ ) sont utilisés comme réactifs après dissolution dans l'eau désionisée (Simplicity, Millipore,  $\rho \approx 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). L'AOT ( $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$  de pureté  $\geq 99\%$  et avec des pertes  $\leq 1\%$  après séchage à  $110^\circ\text{C}$ ) a été solubilisé dans différents solvants organiques tels que l'isooctane ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , A.C.S reagent Grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$  (G.C.)), l'heptane ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ , anhydre avec une pureté  $\geq 99\%$ ) et le décane ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ , anhydre avec une pureté  $\geq 99\%$ ). L'éthanol absolu (Laboratory grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$ ) est utilisé pour laver les poudres récupérées après centrifugation des microémulsions (centrifugeuse Sigma 2-16). Tous ces produits ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich (Lyon-France) et utilisés sans purification supplémentaire.

Le protocole de synthèse des nanoparticules d'iodate de fer en microémulsion inverse comporte plusieurs étapes décrites ci-après selon un ordre chronologique.

*1-Préparation de la solution organique* : l'AOT est solubilisé dans 100 ml de solvant organique (isooctane, heptane ou décane) sous agitation magnétique à 1300 rpm pendant 30min à température ambiante.

*2-Préparation des solutions aqueuses* : le nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) d'une part et l'acide iodique ( $\text{HIO}_3$ ) d'autre part, sont dissous dans l'eau désionisée sous agitation magnétique pendant 30 min à température ambiante.

*3-Préparation des microémulsions inverses* : dans deux béchers de 100 ml, on introduit 50 ml de solution organique puis on ajoute, selon le rapport W voulu, le volume approprié d'une des solutions aqueuses des réactifs. Les deux solutions micellaires sont ensuite laissées sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 min.

*4-Mélange des microémulsions inverses* : la microémulsion contenant le nitrate de fer est ajoutée dans celle contenant l'acide iodique à l'aide d'une ampoule à brome.

Le mélange reste soumis à une agitation magnétique de 1300 rpm. En fin de synthèse, la poudre est récupérée par centrifugation à 13500 rpm pendant une durée de 1 à 2 h. La poudre est ensuite lavée à l'éthanol pur puis séchée à température ambiante pendant quelques jours

sous une hotte. Elle est alors caractérisée par les différentes techniques expérimentales déjà mentionnées.

La Figure II-5 résume le protocole de synthèse des particules d'iodate de fer  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  par voie micellaire.

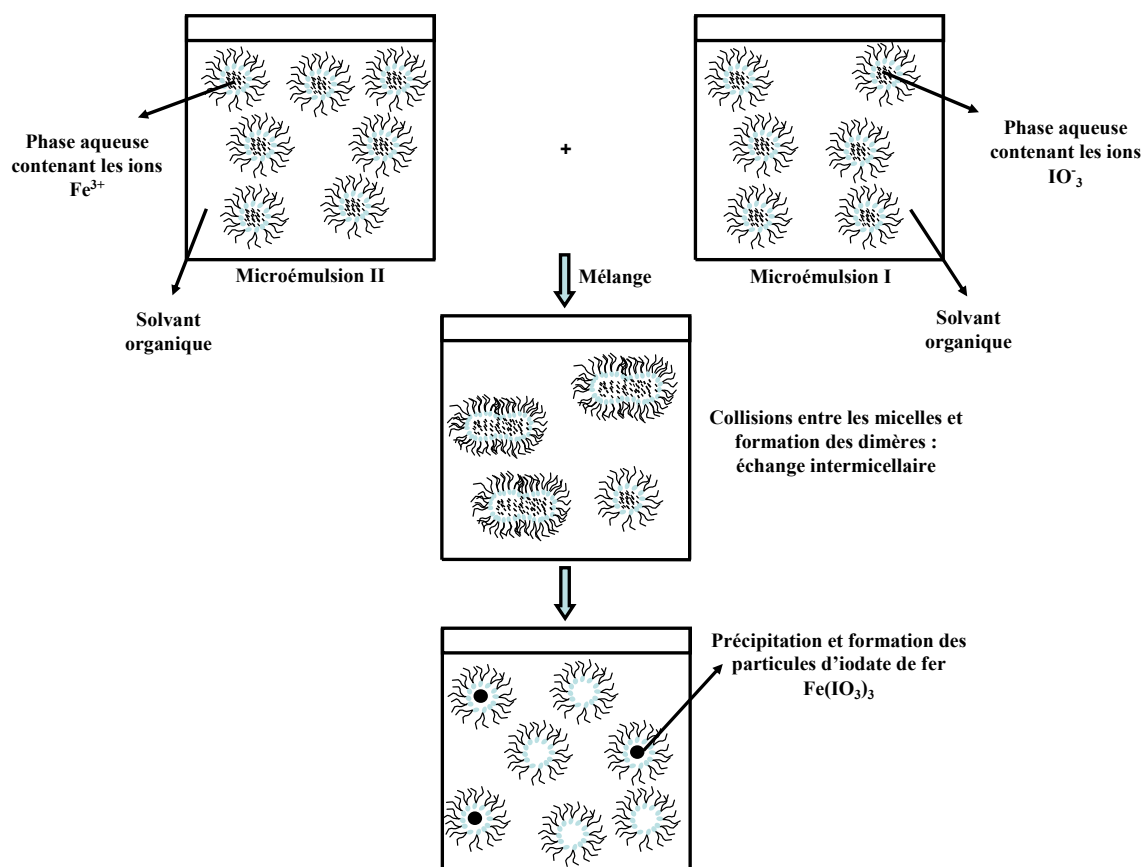


Figure II-5 : Mécanisme proposé pour la synthèse de nanoparticules en microémulsion ; d'après Capek<sup>119</sup>

### II.3.2. Optimisation des conditions expérimentales de synthèse

#### II.3.2.1. Choix d'une composition initiale dans le diagramme AOT/isooctane/eau

Les synthèses ont été menées avec des rapports W situés dans le domaine des microémulsions inverses en se basant sur le diagramme ternaire de Tamamushi et Watanabe.<sup>117</sup> La stabilité des microémulsions initiales contenant les réactifs  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{IO}_3^-$  a été déterminée à l'œil nu d'une part et par DLS d'autre part afin de vérifier la taille hydrodynamique des micelles initiales. Une microémulsion inverse qui reste transparente sans séparation de phase est considérée comme stable.<sup>120</sup> Il faut noter que les microémulsions directes à base d'AOT sont aussi transparentes mais leur domaine d'existence est trop faible et donc il n'y aura pas d'inversion de phase dans ce système. De nombreux tests ont été menés afin d'optimiser notre protocole

de synthèse. Le rapport W a ainsi varié entre 5 et 30 pour une concentration d'AOT fixée à 0,5M. Pour ces valeurs, les microémulsions préparées à base d'eau pure désionisée sont stables. Les premières synthèses ont été préparées avec de fortes concentrations en sels ( $[\text{IO}_3^-] > 1\text{M}$  et son équivalent stœchiométrique pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$ ). Ces fortes concentrations en réactifs ainsi que des rapports W élevés avaient pour but d'accélérer les cinétiques de cristallisation. Cependant, pour ces concentrations, les deux microémulsions initiales sont turbides et on peut observer un dépôt en fond de bécher. Les zones de stabilité des diagrammes ternaires tensioactifs/huile/eau dépendent en effet des quantités de réactifs dissous dans la phase aqueuse. Une concentration trop importante de sels diminue le degré d'hydratation des têtes anioniques de l'AOT qui peuvent se lier jusqu'à six molécules d'eau mais qui vont ici interagir avec les cations des sels. La taille de la région polaire occupée par les groupements sulfonates  $\text{SO}_3^-$  est alors diminuée,<sup>61,77</sup> ce qui entraîne une diminution de la taille des cœurs aqueux des micelles et une déstabilisation de la microémulsion.<sup>121</sup>

Ainsi, les concentrations en réactifs ont été fixées par la suite entre 0,1M et 0,3M pour les ions  $\text{IO}_3^-$  et en proportion stœchiométrique pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans ce cas, les microémulsions initiales sont transparentes et stables pour l'intervalle de W situé entre 5 et 30. De plus, il est important de noter que ces concentrations sont bien supérieures à la solubilité de l'iodate de fer dans l'eau mesurée à  $6,2 \times 10^{-4}\text{M}$  à température ambiante.<sup>122</sup>

Par ailleurs, nous avons déjà mentionné que le rapport molaire W a un effet sur la quantité d'eau libre et liée dans les cœurs aqueux. Pour  $W < 6$ , l'eau est complètement liée par une forte interaction avec les têtes polaires de l'AOT mais cette interaction diminue progressivement lorsque W augmente jusqu'à 15. Au delà de 15, les références<sup>61,86</sup> indiquent que la structure de l'eau est libre et que le volume des cœurs aqueux ne varie plus. En ce qui concerne la synthèse de nanomatériaux, pour différentes valeurs de W comprises entre 2 et 10, l'équipe de M.P. Pileni a montré une augmentation linéaire de la taille de nanoparticules de cuivre et, au-delà de  $W=10$ , une taille moyenne constante.<sup>83</sup> D'autres études confirment que la structure de l'eau n'est pas affectée pour des rapports W supérieurs à 15 mais montrent que la polydispersité des particules alors formées augmente rapidement avec le rapport W.<sup>82,83,87</sup> Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de travailler en général avec un rapport W compris entre 5 et 15.

Pour ces rapports, les concentrations d'AOT ont été choisies entre 0,05M et 0,5M c'est-à-dire supérieures à la CMC (1mM) de l'AOT.

### II.3.2.2. Choix d'une température de synthèse

Si le choix d'une composition dans le diagramme ternaire est essentiel à la préparation de microémulsions initiales stables et à une synthèse de nanoparticules de taille éventuellement contrôlée, l'obtention de nanocristaux d'iodate de fer est très lente à température ambiante pour les concentrations en eau, tensioactifs et réactifs discutées au paragraphe précédent.<sup>i</sup> Cela nous a conduits à augmenter la température de synthèse après mélange des microémulsions initiales. La température influence en effet l'ensemble des mécanismes élémentaires (voir chapitre 1) conduisant à la formation de nanoparticules en microémulsions.

Les réactions chimiques de co-précipitation suivent la loi d'Arrhénius  $k = Ae^{(-E_a/RT)}$ , en solution aqueuse homogène et sont donc plus rapides lorsque la température augmente.  $k$  est ici la constante de vitesse,  $A$  le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation ( $J.mol^{-1}$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R=8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$ ) et  $T$  la température absolue (K). Cet effet de la température se manifeste aussi en microémulsion.

Un autre paramètre important est la fréquence des collisions entre micelles. Ces collisions permettent l'échange de réactifs entre les cœurs aqueux afin d'initier la réaction chimique. Dans le cas de réactions de co-précipitation, celles-ci sont considérées comme instantanées pour des composés peu solubles.<sup>68</sup> Il est d'ailleurs bien accepté dans la littérature que ce sont les échanges entre micelles qui limitent les cinétiques de formation or une augmentation de température favorise ces échanges.<sup>68,123,124</sup> D'un point de vue général et d'après Paul D. I. Fletcher et al.<sup>68</sup>, la constante de vitesse de collision entre des micelles inverses sphériques est donnée par l'équation de diffusion de Smoluchowski :

$$k_{DC} = (8000RT/3\eta) \quad (II-1)$$

Cette constante,  $k_{DC}$ , est proportionnelle à la température de la microémulsion et s'exprime en  $dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$  avec  $R$  la constante de gaz parfait ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ),  $T$  la température (K) et  $\eta$  la viscosité ( $Kg.m^{-1}.s^{-1}$ ) du solvant.

---

<sup>i</sup> Pour  $W=5$ ,  $[IO_3^-]=0,1M$ ,  $[Fe^{3+}]=0,03M$  et  $[AOT]=0,05M$ , la cristallisation n'est observée qu'après 23 jours d'agitation à température ambiante

Si chaque collision entre deux micelles conduit à un échange des réactifs, dans ce cas, la constante d'échange intermicellaire  $k_{ex}$  ( $dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ ) est égale à  $k_{DC}$ . La comparaison entre  $k_{DC}$  et  $k_{ex}$  permet de donner la proportion de collisions efficaces conduisant à un échange des réactifs.

Par la suite, les synthèses ont été réalisées dans un domaine de température compris entre 25°C et 80°C pour lequel les microémulsions sont stables et constituées d'une seule phase transparente. Cette stabilité des microémulsions se traduit visuellement par leur transparence et l'absence de sédimentation. Cette vérification est essentielle puisque les domaines de stabilité des microémulsions dépendent fortement de la température. Une inversion de phase peut se produire au delà d'une température dite de stabilité de la microémulsion. Cette température dépend bien évidemment du rapport W et de la composition de la microémulsion (nature du solvant organique, présence d'additifs et force ionique de la phase aqueuse).<sup>68</sup>

#### **II.4. Etude de la formation de l'iodate de fer par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible**

Les synthèses de nanoparticules en microémulsions inverses dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux qui affectent soit les micelles elles-mêmes soit les cinétiques de formation des nanoparticules et finalement leur taille et distribution de taille. Plusieurs études expérimentales ont été confrontées à des modélisations dans un but de comprendre les effets de ces paramètres sur les tailles et distributions de taille des particules finales.<sup>70,125</sup> Rappelons que les collisions entre micelles conduisent à la formation de dimères dans lesquels les échanges entre les cœurs aqueux contenant les réactifs permettent de confiner la réaction chimique de co-précipitation. La nucléation ou la formation de nuclei thermodynamiquement stables débute quand le nombre d'ions minimal par micelle ou "*critical nucleation number*" est compris entre 2 et 4.<sup>77,126</sup> Ces nuclei constituent alors les sites de croissance des particules finales suite aux collisions permanentes et coalescence entre les différentes micelles. La croissance des particules résulte de l'agrégation entre particules primaires et de la consommation des ions encore disponibles.

L'absorption UV-Visible est souvent utilisée pour étudier les cinétiques de formation des nanoparticules métalliques (par suivi des résonances plasmons) et semi-conductrices (l'absorption dépend de la taille, ceci étant dû à un effet de confinement quantique). Dans ce



travail, nous avons utilisé cette technique expérimentale pour réaliser un suivi de la formation des molécules produits d'iodate de fer après réaction chimique entre les sels de départ.

Les spectres d'absorption d'une solution aqueuse homogène de  $\text{Fe}^{3+}$ , de solutions micellaires de  $\text{Fe}^{3+}$  et d' $\text{IO}_3^-$ , d'une solution micellaire d'eau (sans réactif) et d'une solution micellaire d'iodate de fer mesurée 2 min après le mélange des solutions micellaires initiales sont illustrés sur la Figure II-6. On peut observer une forte absorbance entre 250 nm et 400 nm lorsque les ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  sont présents en solution par comparaison avec les spectres des solutions micellaires d'eau et d'acide iodique. Ceci se traduit par une coloration jaune typique des solutions contenant les ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ . Par la suite, une longueur d'onde de 350 nm a été utilisée pour étudier les cinétiques de formation des molécules produits d'iodate de fer. Cette longueur d'onde est repérée en traits pointillés sur la Figure II-6.

À cette longueur d'onde, l'absorption de la microémulsion d'eau pure et de celle contenant  $\text{IO}_3^-$  est négligeable (spectres notés 2 et 3, respectivement). L'absorbance d'une solution micellaire de  $\text{Fe}^{3+}$  (spectre 4) est supérieure mais elle diminue fortement après mélange avec une microémulsion d'eau pure (spectre 6, cas de la simple dilution). Cette diminution est moins importante après réaction entre deux microémulsions contenant les réactifs  $\text{IO}_3^-$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (spectre 5).

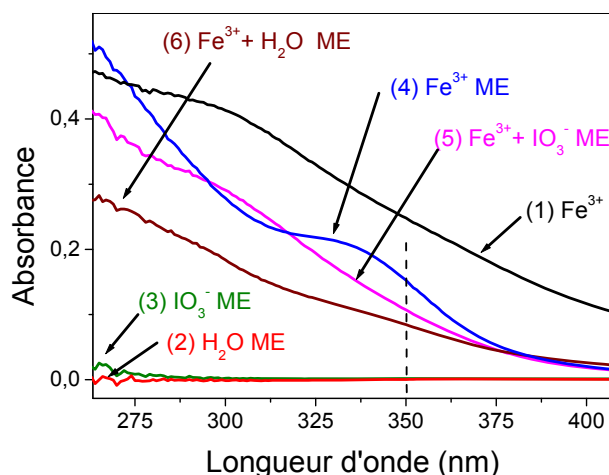
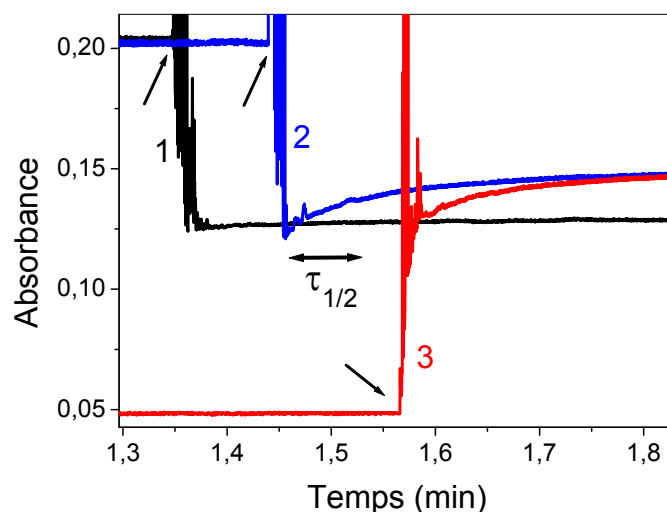


Figure II-6 : Spectres d'absorption UV-visible pour 1) une solution aqueuse de  $\text{Fe}^{3+}$  à 0,003M et pour (2-6) des solutions micellaires AOT/isooctane avec  $W=6$  et  $[\text{AOT}]=0,05\text{M}$  dans le cas 2) d'une solution micellaire d'eau pure, 3) d'une solution micellaire de  $\text{IO}_3^-$  à 0,1 M, 4) d'une solution micellaire de  $\text{Fe}^{3+}$  à 0,03 M, 5) à  $t=2$  min après le mélange de solutions micellaires de  $\text{Fe}^{3+}$  à 0,03M et d' $\text{IO}_3^-$  à 0,1M et 6) à  $t=2$  min après le mélange d'une solution micellaire de  $\text{Fe}^{3+}$  à 0,03M et d'une autre contenant simplement de l'eau pure

L'évolution de l'absorbance à  $\lambda=350$  nm après différents mélanges entre microémulsions initiales est tracée Figure II-7. Dans le cas de la simple dilution d'une solution micellaire de  $\text{Fe}^{3+}$  la diminution de l'absorbance est très rapide, typiquement en moins d'une seconde, ce qui correspond en fait au temps d'injection dans la cellule du spectrophotomètre. Cela se traduit par la présence d'oscillations (que l'on attribue à des mouvements de convection dans la cellule de mesure dus à l'injection) après l'instant  $t=0$  correspondant au début du mélange. Quand la solution micellaire d' $\text{IO}_3^-$  est ajoutée à la cellule de mesure contenant déjà une solution micellaire de  $\text{Fe}^{3+}$  (Figure II-7, spectre 2,  $\text{Fe}^{3+} + \text{IO}_3^-$ ), on remarque d'abord une chute rapide de l'absorbance jusqu'à une valeur très proche du cas de la simple dilution (Figure II-7, spectre 1,  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ ). Ensuite, l'absorbance augmente jusqu'à atteindre un plateau. Si on inverse le sens de l'ajout, c'est-à-dire que l'on verse une solution micellaire de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la cellule contenant déjà une solution micellaire d' $\text{IO}_3^-$  (Figure II-7, spectre 3,  $\text{IO}_3^- + \text{Fe}^{3+}$ ), l'absorbance augmente pour atteindre le même plateau.



**Figure II-7 : Evolution temporelle de l'absorbance à  $\lambda=350$  nm après 1) mélange d'une solution micellaire de  $\text{Fe}^{3+}$  à 0,03M avec une autre contenant de l'eau pure, 2) mélange d'une solution micellaire de  $\text{Fe}^{3+}$  à 0,03M avec une autre de  $\text{IO}_3^-$  à 0,1M, 3) le même mélange que 2) mais en inversant le sens d'ajout. Les flèches indiquent l'instant  $t=0$  des mélanges.  $\tau_{1/2}$  est le temps de demi-réaction mesuré graphiquement**

D'après la littérature, les réactions de co-précipitation en phase aqueuse homogène sont beaucoup plus rapides que l'échelle de temps utilisée dans cette expérience. Dans le cas d'une synthèse en microémulsion, la formation des molécules produits par co-précipitation est limitée par l'échange intermicellaire ce qui se traduit par une cinétique du second ordre et une constante de vitesse autour de  $k_{ex} = 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour nos conditions expérimentales.

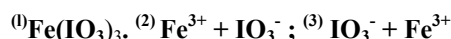
Dans ce cas, les temps de demi-réaction  $\tau_{1/2} = (k_{ex}[Micelle])^{-1}$  devraient être typiquement inférieurs à 1 ms.<sup>68,78</sup>

Nos valeurs expérimentales de  $\tau_{1/2}$  sont rassemblées dans le tableau 1 pour des microémulsions de compositions différentes. Le fait que les valeurs de  $\tau_{1/2}$  soient de l'ordre de la seconde, c'est-à-dire 3 ordres de grandeur au dessus de ce qui est attendu, ne semble pas compatible avec une réaction de précipitation limitée par l'échange intermicellaire. De plus, des cinétiques d'ordre 2 sont observées dans ce dernier cas ce qui se traduit par une évolution linéaire de l'inverse de l'absorbance  $1/A$  en fonction du temps. Ce n'est pas ce que nous avons pu observer en traçant  $1/A$  en fonction du temps. On peut rappeler que les faibles valeurs d'absorbance trouvées (entre 0 et 0,2) correspondant à de faibles concentrations en réactifs, permettent l'utilisation de la loi de *Beer-Lambert* dans cette étude.

Pour une comparaison directe avec d'autres études de la littérature, le tableau 1 regroupe les différentes concentrations en réactifs et AOT, le diamètre hydrodynamique des micelles initiales ( $d$ ), une estimation approximative du nombre de micelles par unité de volume ( $N$ ) ainsi que le nombre moyen d'ions par micelle (ou nombre d'occupation moyen). Un exemple de ces calculs avec les calculs de nombre d'agrégation et nombre de molécules libres et liées dans la micelle est détaillé en Annexe B. Ces valeurs sont en accord avec des exemples de la littérature. Pour une valeur constante de  $W$  fixée à 6, on note que la distribution en nombre des diamètres hydrodynamiques est comprise entre 4 et 6 nm ce qui est en relativement bon accord avec la relation suivante:  $d \text{ (nm)} = 0,35 W + 3$ .<sup>68</sup> La longueur de la double chaîne ramifiée de l'AOT étant de 12 Å et la taille de la tête polaire est  $\sim 5$  Å, on trouve un rayon du cœur aqueux de 1,4 nm pour  $W=6$ . Le nombre  $N$  est ensuite calculé à partir du rapport entre le volume total de la phase aqueuse et le volume d'eau par micelle en supposant dans chaque cas un rayon de cœur fixé à 1,4 nm.

Solvant organique	[AOT] M	[réactifs] M	d (micelles) en nm à W=6 (mesuré)	N (micelles) en m <sup>-3</sup> (calculé)	Nombre d'occupation moyen(calculé)	Temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ en s (mesuré)
Isooctane	0,5	[IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]= 0,1 [Fe <sup>3+</sup> ]=0,03 ME après 2 min de mélange	5,5 5,7 5,6	$\approx 4,7 \times 10^{24}$	0,34 0,11	$\approx 0,4-0,6$ <sup>(2)</sup> $\approx 0,4-0,6$ <sup>(3)</sup>
Isooctane	0,05	[IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]= 0,1 [Fe <sup>3+</sup> ]=0,03 ME après 2 min de mélange	3,8 4,0 4,2	$\approx 4,7 \times 10^{23}$	0,34 0,11	6,0 <sup>(2)</sup> 5,2 <sup>(3)</sup>
Heptane	0,5	[IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]= 0,1 [Fe <sup>3+</sup> ]=0,03 ME après 2 min de mélange	6,2 5,9 5,8	$\approx 4,7 \times 10^{24}$	0,34 0,11	$\approx 0,4-0,6$ <sup>(2)</sup> $\approx 0,4-0,6$ <sup>(3)</sup>
Heptane	0,05	[IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]= 0,1 [Fe <sup>3+</sup> ]=0,03 ME après 2 min de mélange	4,3 3,9 4,8	$\approx 4,7 \times 10^{23}$	0,34 0,11	4,0 <sup>(2)</sup> 4,2 <sup>(3)</sup>

Tableau II-1: Temps de demi-réaction typiques de formation des molécules produits



L'influence de la composition de la microémulsion sur le temps de demi-réaction est aussi illustrée dans le Tableau II-1. À W constant, le nombre de micelles (N), donc leur concentration, augmente d'un facteur 10 quand la concentration d'AOT passe de 0,05 à 0,5M ce qui entraîne une diminution du temps de demi-réaction de 4-6 s (l'erreur de mesure est estimée à  $\pm 0,1$  s) à environ 0,4-0,6 s en accord avec la relation  $\tau_{1/2} = (k_{ex}[Micelle])^{-1}$ . Ceci indique une corrélation entre le nombre de micelles (N) et la vitesse de la réaction même s'il y a trois ordres de grandeurs entre les valeurs attendues et obtenues. Cet écart sera discuté plus loin.

Comme on l'a vu précédemment, l'échange intermicellaire dépend aussi de la longueur de la chaîne du solvant organique. Pour des solvants organiques à longues chaînes, la solvation des micelles est moins importante ce qui favorise la formation des dimères lors des collisions entre micelles donc les échanges.<sup>68,74-76</sup> En remplaçant l'isooctane par un solvant à longue chaîne comme l'heptane, l'échange intermicellaire augmente ce qui diminue le temps de

semi-réaction. Cet effet de la longueur de la chaîne du solvant a été particulièrement bien observé expérimentalement pour les microémulsions de concentration 0,05 M en AOT.

Si la formation des molécules produits d'iodate de fer  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  à température ambiante est très lente, l'apparition de nanoparticules primaires solides se fait aussi avec un retard inattendu. Cela se traduit par une grande stabilité des microémulsions pendant plus de 2 h après le mélange initial puisqu'aucune modification de taille n'est mesurée en DLS. Pendant ce temps, l'absence de nanoparticules solides dont la taille serait limitée par la taille initiale des micelles a été confirmée par des analyses MET. En effet, aucune particule n'a pu être détectée après évaporation d'une goutte de microémulsion mère et cela 2 h après le mélange des réactifs. De plus, il est impossible de récupérer, au cours de cette étape, des particules même après un traitement de centrifugation de plusieurs heures à 13500 rpm.

Pour résumer cette étude de cinétique chimique par absorption UV-visible, on retiendra que la formation des molécules de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  est lente (par rapport à d'autres études expérimentales semblables aux nôtres) car il faut attendre plusieurs secondes pour observer un plateau de l'absorbance. De plus, la nucléation de particules primaires ou de clusters ne se fait pas directement après cette étape mais après plusieurs heures à température ambiante. Soulignons que, dans la littérature, les réactions conduisant à la formation de nanoparticules cristallisées de CdS sont achevées en moins d'une seconde<sup>126</sup> alors qu'il faut attendre 5 à 30 minutes pour d'autres composés ioniques tels que  $\text{BaSO}_4$ <sup>88</sup>,  $\text{CaCO}_3$ <sup>127</sup>,  $\text{AgI}$ <sup>128</sup> et  $\text{Cu}_2\text{S}$ .<sup>110</sup> La stabilité des nuclei étant primordiale pour la croissance ultérieure des nanoparticules, le fait que la solubilité de l'iodate de fer ( $6,2 \times 10^{-4}$  M)<sup>122</sup>, soit supérieure d'au moins un ordre de grandeur à celle des composés ioniques mentionnés ci-dessus est une première hypothèse permettant d'expliquer cette formation lente de particules de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ . Une seconde possibilité est la formation d'un complexe (Fe-AOT) entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et le groupe sulfonate de l'AOT qui pourrait aussi ralentir la cinétique de formation des nanoparticules. Les spectres d'absorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en microémulsion et en solution aqueuse sont en effet légèrement différents. On peut remarquer une forte absorption à environ 335 nm dans le cas de la microémulsion qui peut être due à l'absorption de ce complexe (voir Figure II-6). Enfin, une dernière hypothèse concerne les contre-ions  $\text{Na}^+$  de l'AOT qui peuvent interférer lors de la réaction chimique. Leur nombre par micelle est bien supérieur au nombre d'occupation moyen calculé dans le Tableau II-1 ce qui a pour conséquence de ralentir la réaction de co-précipitation et éventuellement de conduire à des composés chimiques contenant une quantité importante de

sodium.<sup>60,71,129,130</sup> Afin de le vérifier, des analyses élémentaires portant sur le fer, l'iode et le sodium ont été effectuées par spectrométrie de masse couplée à une torche plasma (ICP-MS) au Service Central d'Analyses du CNRS à Solaize. Elles ont montré une forte présence de sodium dans l'échantillon synthétisé en microémulsion par comparaison avec les échantillons synthétisés par co-précipitation en solution aqueuse homogène ou par voie hydrothermale. Dans ces deux derniers cas, l'apparition de particules solides amorphes a lieu immédiatement après le mélange des réactifs pour des concentrations en réactifs en phase aqueuse égales à celles utilisés en microémulsions (Tableau II-2).

	Echantillon (mesuré)			Valeurs théoriques
	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
<b>Fe</b>	8,09	9,58	9,93	9,62
<b>I</b>	59,46	61,97	65,39	65,57
<b>Na</b>	1,43	0,03	0,02	0

**Tableau II-2 : Pourcentages massiques de Fe, I et Na déterminés par spectrométrie de masse couplée à une torche plasma (ICP-MS) après ionisation de la poudre d'iodate de fer. L'échantillon a été préparé par : A) voie micellaire, B) co-précipitation et C) voie hydrothermale. D) Pourcentages massiques théoriques de Fe et I pour l'iodate de fer**

La réaction chimique puis la nucléation des particules de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  étant particulièrement lente nous avons cherché à optimiser notre protocole de synthèse comme discuté précédemment. Notre but étant d'obtenir des particules cristallisées et si possible de taille contrôlée, le paragraphe suivant discute de l'évolution temporelle des signaux HRS puis de l'influence des conditions expérimentales (température et composition des microémulsions) sur les cinétiques de cristallisation.

## **II.5. Diffusion Hyper-Rayleigh (HRS) : une nouvelle approche pour le suivi in-situ de la cristallisation et de la croissance des nanocristaux d'iodate de fer**

Nous avons utilisé la diffusion Hyper-Rayleigh pour réaliser un suivi *in-situ* de la cristallisation de l'iodate de fer en microémulsions. C'est une méthode originale, rapide et non destructive, récemment implémentée au laboratoire SYMME. Cette technique est développée dans l'Annexe C.

### II.5.1. Mesure du signal HRS en continu

Détecter “*in-situ*” des particules d'iodate de fer cristallisées en microémulsion par diffusion Hyper-Rayleigh (HRS) signifie, en pratique, qu'un échantillon de volume 5 ml a été prélevé de la microémulsion mère juste après mélange des microémulsions initiales puis laissé en continu sous illumination laser dans le dispositif HRS expérimental.

Pour ces mesures dites en « continu », l'échantillon n'a pu être soumis à aucune agitation magnétique car les dimensions géométriques de nos agitateurs (qui permettent aussi de réguler la température du milieu réactionnel) sont trop importantes pour être insérées dans le dispositif de mesure HRS. Un exemple typique de mesure temporelle en continu est illustré dans la Figure II-8. Dans ce cas, les concentrations en AOT et  $\text{IO}_3^-$  sont respectivement 0,5M et 0,3M,  $W=6$  et la température est maintenue à 80°C à l'aide d'une petite résistance chauffante régulée. On remarque que la courbe  $\text{HRS}=f(t)$  peut être divisée en trois domaines. Le premier domaine (I) est défini de  $t=0$  (correspondant au mélange des deux microémulsions initiales contenant les réactifs) jusqu'à la détection d'un signal HRS non nul à  $t=\tau_c$  défini comme le temps de cristallisation et correspondant au début du second domaine. Dans ce premier domaine, aucun signal HRS n'est détecté.

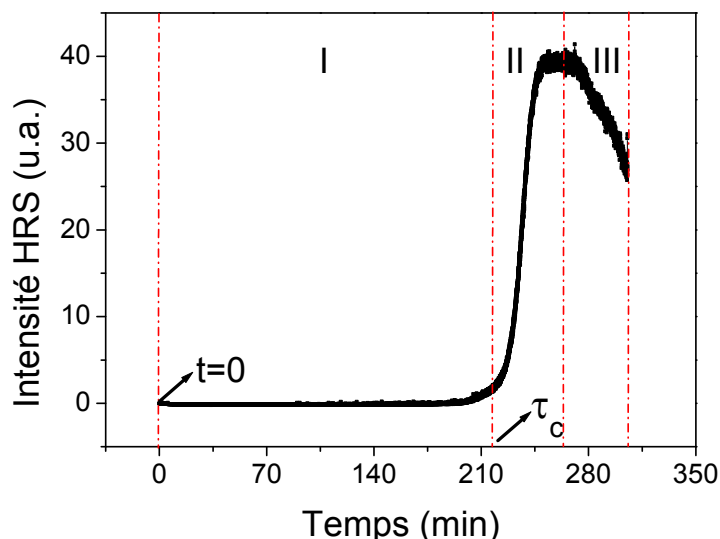


Figure II-8 : Exemple de suivi *in-situ* de la cristallisation d'iodate de fer pour une microémulsion de composition  $W=6$ ,  $[\text{AOT}]=0,5\text{M}$ ,  $[\text{IO}_3^-]=0,3\text{M}$  et  $[\text{Fe}^{3+}]=0,1\text{M}$ . L'heptane est utilisé comme phase continue. La température de la réaction est maintenue à 80°C. Chaque point de cette courbe est obtenu après un moyennage sur 1000 impulsions laser de fréquence de répétition 1 kHz

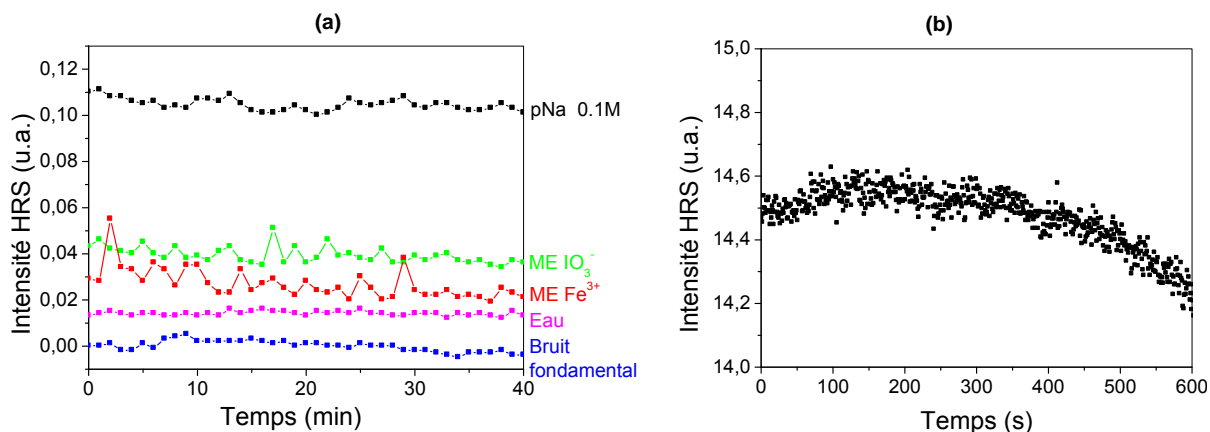
À partir de  $t=\tau_c$  (correspondant à 220 min pour ces conditions expérimentales), le deuxième domaine (II) est caractérisé par une augmentation quasi-linéaire du signal HRS en fonction du temps. On verra par la suite que cette augmentation traduit un accroissement du volume et de la concentration des nanocristaux dans la microémulsion. Pour ces mesures en continu sans agitation magnétique, on observe à partir de  $t=250\text{min}$ , dans le troisième domaine (III), une diminution du signal HRS. Cette diminution est attribuée au phénomène de sédimentation des nanocristaux puisque leur taille est, comme expliqué par la suite, bien supérieure à la taille des micelles initiales. Cependant, le mécanisme de cristallisation n'est peut-être pas terminé au début de ce troisième domaine et cette diminution de signal HRS n'est qu'un artefact dû à la sédimentation des particules. Pour cette raison, nous avons choisi de travailler de manière plus systématique en laissant sous agitation magnétique la microémulsion mère à l'extérieur du dispositif HRS. Des prélèvements sont alors effectués et analysés immédiatement par HRS. L'influence de l'énergie du laser focalisé sur l'échantillon sur les cinétiques de cristallisation et de croissance de nanoparticules d'iodate de fer n'a pas fait l'objet d'une étude particulière.

Avant de poursuivre la discussion sur les cinétiques de cristallisation, il est intéressant de discuter la sensibilité de notre dispositif expérimental ainsi que les possibles contributions et origines physiques du signal HRS mesuré.

### II.5.2. Sensibilité et stabilité du signal HRS

Une étude sur la sensibilité du dispositif et la stabilité des signaux HRS en fonction du temps est détaillée ci-dessous. Les réponses temporelles de l'eau pure enregistrées pendant 40s et d'une solution d'une molécule non-linéaire de référence, la *para*-Nitroaniline (notée pNa et dissoute à 0,1M dans l'éthanol pur) sont tracées sur la Figure II-9-a. Les niveaux de signaux de l'eau sont justes supérieurs au bruit de fond ramené ici à zéro. En pratique les signaux du bruit de fond correspondent à une tension mesurée de 8-10 mV et ceux de la solution de pNa à environ 20 mV. Par comparaison, les deux microémulsions initiales de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{IO}_3^-$  donnent aussi de faibles réponses HRS (Figure II-9-a) qui sont bien inférieures à la réponse HRS d'un échantillon analysé à la fin du processus de cristallisation et illustré dans la Figure II-9-b. L'intensité du signal HRS en fin de processus est effectivement deux ordres de grandeur plus élevée que celle de la solution de pNa pour une intensité incidente du laser et un gain dans la détection identiques pour les deux expériences.





**Figure II-9 : Stabilité et fluctuations des signaux HRS en fonction du temps pour (a) différents échantillons, (b) microémulsion réactive avec  $W=6$ ,  $[AOT]=0,2M$ ,  $[IO_3^-]=0,3M$ ,  $[Fe^{3+}]=0,1M$ , et  $T=60^\circ C$**

De plus, on peut remarquer sur la Figure II-9-b que le phénomène de sédimentation n'est significatif qu'à partir de 5-6 minutes, temps à partir duquel le signal HRS décroît. Ce temps est bien supérieur à la durée nécessaire pour l'analyse HRS d'un prélèvement de la solution mère (laissée sous agitation magnétique permanente). Le terme d'analyse HRS " *in-situ* " continuera donc à être utilisé par la suite bien que les mesures soient faites sur des prélèvements et non « en continu » comme ci-dessus.

### II.5.3. Fluctuations du signal HRS

Les mesures en continu présentées sur les Figure II-8 et Figure II-9 comprennent un point par seconde car la fréquence de répétition du laser est fixée à 1 kHz et que le signal est une moyenne sur 1000 impulsions. On remarque une faible fluctuation du signal de fréquence double que l'on peut attribuer au grand nombre de nanocristaux d'iodate de fer sondés par le faisceau incident. Une estimation du nombre de nanocristaux est donnée ci-après pour une composition typique de microémulsion.

Considérons les conditions expérimentales suivantes :  $W=6$ ,  $[AOT]=0,2M$ ,  $[IO_3^-]=0,3M$  et  $[Fe^{3+}]=0,1M$ . 100 ml d'isooctane sont utilisés comme phase continue. Le volume de la phase aqueuse ajoutée dans chacune des microémulsions initiales est :

$$V_{aq} = 1,08ml$$

La réaction de co-précipitation est totale donc le nombre de moles d'iodate de fer formées en fin de synthèse est :

$$n_{Fe(IO_3)_3} = 1,08 \times 10^{-4} mole$$

soit un nombre de molécules :

$$N_{Fe(IO_3)_3} = (1,08 \times 10^{-4} \text{ mole}) \times N_a = 6,36 \times 10^{19} \text{ molécules} / 100 \text{ ml de microémulsion.}$$

D'après les affinements de structure faits sur les poudres cristallisées synthétisées en solution aqueuse homogène par co-précipitation<sup>34</sup>, les paramètres de maille de  $Fe(IO_3)_3$  sont  $a=b=0,92318$  (8) nm et  $c=0,52297$  (5) nm. La structure est hexagonale et le volume d'une maille est :

$$V_{\text{maille}} = a^2 c \sin(120) = 0,386 \text{ nm}^3$$

Chaque maille contient deux unités formulaires d'iodate de fer soit un volume total occupé par les nanocristaux de :

$$V_{\text{total}} = \frac{6,36 \times 10^{19}}{2} \times 0,386 = 1,22 \times 10^{19} \text{ nm}^3 / 100 \text{ ml de microémulsion.}$$

D'après les images MET obtenues pour cet échantillon en fin de synthèse, les particules obtenues sont sous forme de nanobâtonnets avec un diamètre de 10-15 nm et une longueur comprise entre 50 nm et 2  $\mu\text{m}$ . Le volume d'un nanobâtonnet individuel est  $V_{\text{nanorod}} = \pi \times r^2 \times l$  où  $r$  et  $l$  représentent respectivement le rayon et la longueur.

Si l'on ne considère qu'une longueur de 50 nm, le nombre maximal de nanocristaux produits pour 100 ml de solution mère est obtenu par :

$$N_{\text{nanorods}}^{\text{max}} = \frac{V_{\text{total}}}{V_{\text{nanorod}, l=50}} = \frac{1,22 \times 10^{19}}{981,74} = 1,24 \times 10^{16} / 100 \text{ ml}$$

De la même manière, le nombre minimal obtenu avec  $l = 2 \mu\text{m}$  est :

$$N_{\text{nanorods}}^{\text{min}} = \frac{V_{\text{total}}}{V_{\text{nanorod}, l=2 \mu\text{m}}} = \frac{1,22 \times 10^{19}}{245,43 \times 10^3} = 4,97 \times 10^{13} / 100 \text{ ml}$$

En ce qui concerne le volume sondé par le faisceau laser incident, on suppose un faisceau parfaitement gaussien de largeur minimale (waist) 13  $\mu\text{m}$  et de paramètre confocal 538  $\mu\text{m}$ . Le volume d'excitation dans la cellule de mesure HRS est environ  $V_{\text{exc}} \approx 7,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ . Le nombre de nanobâtonnets effectivement sondés par ce faisceau est donc compris entre  $9,2 \times 10^6$  et  $3,7 \times 10^4$  nanobâtonnets pour ces conditions expérimentales. Le grand nombre de nanocristaux simultanément éclairés par le faisceau laser est donc à l'origine des faibles fluctuations des signaux HRS.

#### II.5.4. Possibles contributions au signal HRS mesuré

Afin d'interpréter correctement les origines physiques des signaux HRS mesurés au cours de ce travail, ce paragraphe discute les possibles contributions d'après une revue bibliographique. En effet, il existe plusieurs phénomènes physiques responsables de la diffusion d'ondes de second harmonique liés soit à des particules amorphes soit à des particules cristallisées. Ainsi, les signaux HRS observés dans des suspensions de nanoparticules métalliques (par exemple d'or, d'argent ou de cuivre)<sup>19</sup> sont clairement attribués à des effets de surface que ce soit pour de petites particules de forme anisotrope (la réponse en polarisation est alors dipolaire) ou à des effets de retard dans l'excitation non-locale de la non-linéarité de surface pour les grosses particules (la réponse est alors de type quadripolaire).

Pour des particules amorphes de taille proche de la longueur d'onde d'excitation,<sup>131</sup> à la surface desquelles sont adsorbées des molécules ONL, les effets de retard dans l'excitation de ces molécules sont également connus pour donner des signaux HRS mesurables. Récemment, un signal de diffusion Hyper-Rayleigh a également été démontré pour de petites particules sphériques de polystyrène (de rayon de 55 nm) mais seulement si celles-ci sont recouvertes d'une couche de molécules ONL.<sup>132</sup> Une autre contribution peut également résulter de défauts de surface comme dans le cas de nanoparticules ultra-fines de dioxyde de silicium (10 nm de diamètre) où la valeur d'hyperpolarisabilité par particule peut atteindre  $30000 \times 10^{-30}$  esu. La réponse optique non linéaire est alors interprétée par un mécanisme de transfert de charge localisé.<sup>133</sup> Ainsi, bien que nous n'ayons pas de données expérimentales sur d'éventuels défauts de surface dans les nanoparticules amorphes d'iodate de fer (présentes à la fin du domaine I de la Figure II-8, comme on le verra par la suite), le mécanisme de transfert de charge (comme celui observé dans les nanoparticules de dioxyde de silicium) semble difficile à envisager ici. Les iodates (d'éléments alcalins, d'alcalino-terreux ou de métaux de transition) sont en effet des matériaux diélectriques de type ionique plutôt que covalent et l'origine de leur réponse optique non linéaire a été clairement attribuée à la paire d'électrons libre de l'iode.<sup>37,39</sup> Ainsi, les particules amorphes d'iodate de fer ne rentrent pas dans les cas de figure cités ci-dessus et on peut en déduire qu'elles ne donneront pas lieu à un signal HRS.

Enfin, pour des nanocristaux noncentrosymétriques de type CdS (ou CdSe), les effets de surface ne sont mesurables que pour des particules de taille inférieure à 4 nm.<sup>134</sup> Pour des particules plus grandes, le rayonnement HRS est clairement associé à une réponse du volume.

Plus récemment, la même conclusion a été obtenue pour des nano-aiguilles de CdSe<sup>135</sup> (de longueur comprise entre 11 et 58 nm et de diamètre 5 nm) et pour des nanocristaux de BaTiO<sub>3</sub><sup>136</sup> (de diamètre 90 nm). Pour toutes ces raisons, la détection d'un signal HRS dans le domaine II de Figure II-8, est attribuée par la suite à une cristallisation progressive des particules en suspension. Ceci sera aussi démontré par des mesures de diffraction des rayons X. De plus, cette apparition d'un signal HRS est tout à fait cohérente avec les forts coefficients optiques non linéaires de l'iodate de fer cristallisé estimés à plusieurs pm/V.<sup>33</sup>

## **II.6. Cinétiques de cristallisation et mécanisme de croissance des nanobâtonnets de Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

### **II.6.1. Introduction**

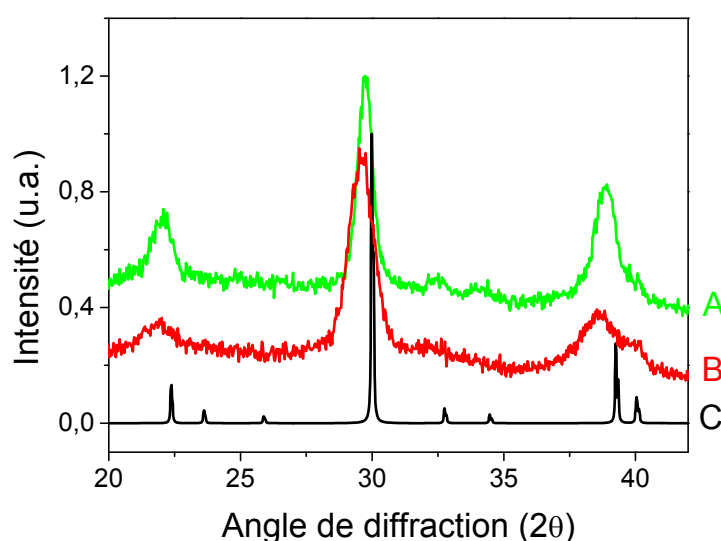
L'optimisation des différents paramètres expérimentaux déjà discutés en début de chapitre porte sur le rapport W, les concentrations en réactifs et tensioactif, la nature du solvant organique et la température de synthèse. Ceux-ci ont été changés de façon systématique afin de comprendre les mécanismes de croissance des nanocristaux et de trouver les meilleures conditions expérimentales en terme de cinétique de formation. Le but principal de cette synthèse en microémulsion est l'obtention de nanocristaux de forme sphérique ayant une taille inférieure à 100 nm pour un marquage spécifique de bactéries ou de cellules humaines après fonctionnalisation. Ces objectifs de taille et de forme ont été convenus avec nos partenaires biologistes. Une taille de nanoparticules supérieure à 150-200 nm rend difficile leur internalisation par les cellules. Par ailleurs, la forme des particules obtenues en fin de synthèse dans nos travaux est systématiquement de type 1D. Dans toutes les conditions expérimentales testées pour lesquelles les microémulsions initiales et après mélange sont stables, la croissance et la cristallisation a lieu toujours par le même mécanisme. Comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, seuls les cinétiques de cristallisation des particules d'iodate de fer sont très différentes mais sans changement significatif sur la morphologie finale des nanobâtonnets.

### **II.6.2. Etude préliminaire**

Toutes les cinétiques de cristallisation obtenues à l'aide des courbes  $HRS=f(t)$  présentent la même allure, seules les durées des domaines I et II de la Figure II-8 varient fortement avec les conditions expérimentales. Si ceci conduit à penser à un mécanisme de croissance identique quelles que soient les conditions expérimentales, l'utilisation de la seule diffraction de rayons

X, comme c'était le cas au début de mes travaux de thèse, ne permet pas d'interpréter correctement le vieillissement des microémulsions mères et les mécanismes de croissance et cristallisation.

A titre d'exemple, les diagrammes de diffraction de la Figure II-10 montrent la présence des pics caractéristiques de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  mais leur largeur et position varient clairement en fonction du temps de vieillissement ( $t=150$  et  $1200$  min). Pour cet exemple, les conditions expérimentales sont  $W=10$ ,  $[\text{AOT}]=0,5\text{M}$ ,  $[\text{IO}_3^-]=0,3\text{M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]=0,1\text{M}$ , une température de synthèse maintenue constante à  $50^\circ\text{C}$  et l'isooctane comme phase continue.



**Figure II-10 : Diagrammes de diffraction des rayons X (Co,  $K_\alpha$ ) de nanopoudres de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  après centrifugation de la microémulsion mère. (A) et (B) après  $t=1200$  et  $150$  min respectivement, (C) diagramme de référence (ICSD#154674) de l'iodate de fer**

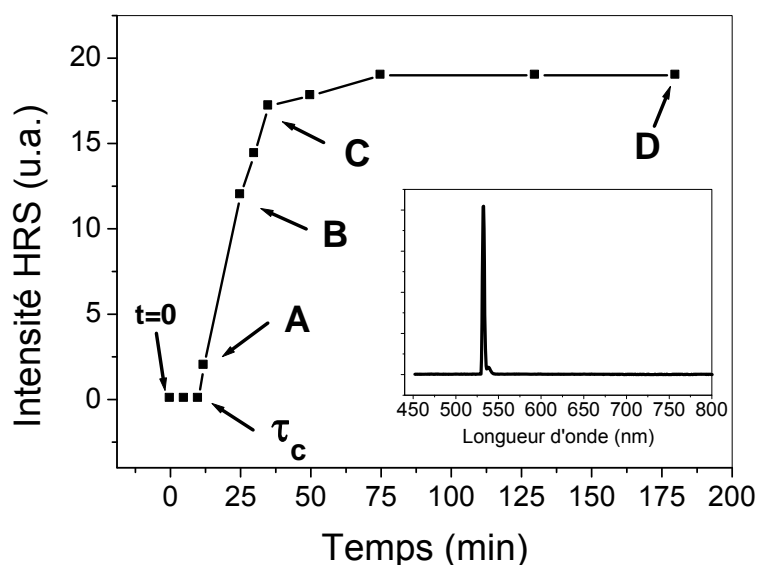
Si la diminution de la largeur des pics de diffraction indique, d'après la formule de Scherrer, une augmentation de la taille des cristallites, rien ne permet de conclure quant aux mécanismes de cristallisation et de croissance ni pourquoi des particules cristallisées sont observées après 150 minutes à  $50^\circ\text{C}$  et non après plusieurs jours comme indiqué en début de chapitre pour d'autres conditions de synthèse.

### II.6.3. Etude détaillée d'une cinétique de cristallisation

Seule une combinaison de plusieurs techniques expérimentales de caractérisation a permis d'élucider ces mécanismes. Cela comprend la diffusion dynamique de la lumière, la diffusion Hyper-Rayleigh, l'observation de la morphologie des poudres par microscopie électronique

en transmission et de leur cristallinité par diffraction des rayons X à différents instants après le mélange des microémulsions initiales. Rappelons aussi que les conditions expérimentales ont été choisies de manière à ce que les microémulsions initiales et juste après mélange restent dans leur domaine de stabilité. Ceci est confirmé à l'œil nu en examinant leur transparence et par des mesures DLS qui indiquent une taille hydrodynamique de particules d'environ 8 nm. Pour des raisons de précision et sécurité, nous avons choisi la température de synthèse de sorte que le processus de cristallisation soit achevé en moins d'une journée. Nous avons aussi vérifié qu'une élévation de température à 80°C n'avait aucun effet sur la stabilité des microémulsions.

Une réponse typique est illustrée dans la Figure II-11 pour un rapport W fixé à 6, des concentrations en ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{IO}_3^-$  à 0,1M et 0,3M, respectivement, une concentration d'AOT à 0,2M, une température de 80°C et l'isooctane comme phase continue.



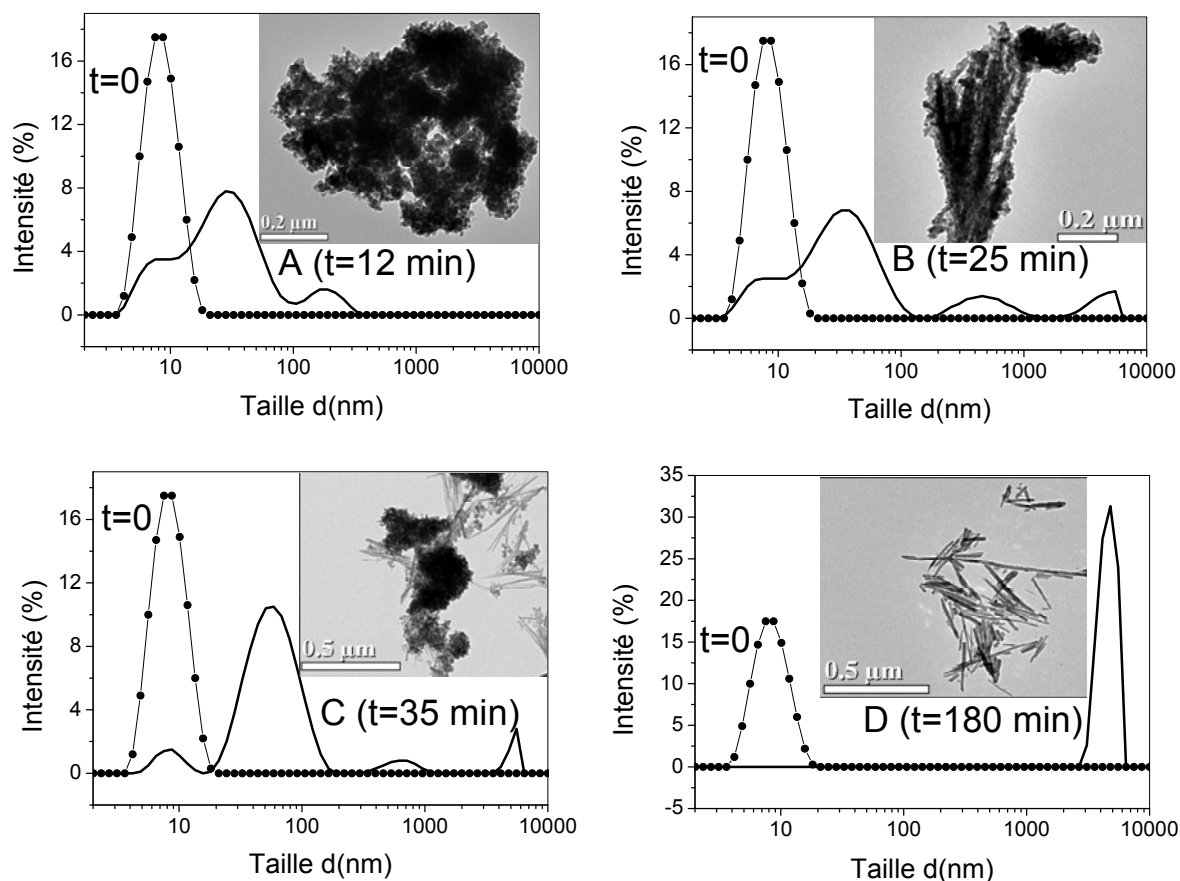
**Figure II-11 : Evolution du signal HRS en fonction du temps pour une microémulsion à W=6, [AOT]=0,2M,  $[\text{IO}_3^-]$ =0,3M,  $[\text{Fe}^{3+}]$ =0,1M. L'isooctane est utilisé comme phase continue. La température est maintenue à 80°C. En encart, le spectre en longueur d'onde de la lumière diffusée mesurée à  $2\theta$  pour le point D**

Le temps  $t=0$  indique l'instant du mélange des deux solutions micellaires initiales et chaque point représente ensuite le signal HRS mesuré sur un prélèvement de 4 ml de la microémulsion mère à différents instants. Le temps  $\tau_c$  ou temps de cristallisation défini par la détection d'un signal HRS non nul est mesuré à  $t=11$  min pour ces conditions expérimentales.

Le signal HRS augmente ensuite d'une manière quasi-linéaire avant de se stabiliser à un plateau à environ 19 u.a. (unité arbitraire) pour une intensité du laser incident et un gain de la chaîne de détection donnés. Ces paramètres expérimentaux ont été maintenus constants pour toutes les mesures effectuées.

Les cinétiques de cristallisation illustrées par les courbes  $HRS=f(t)$  sont très reproductibles. Ainsi, les points marqués par A, B, C et D correspondent à 4 nouveaux échantillons de 100 ml préparés dans les mêmes conditions et centrifugés à  $t=12$  min,  $t=25$  min,  $t=35$  min et  $t=180$  min. Ceux-ci ont fait l'objet de mesures DLS, MET et par diffraction des rayons X présentées ci-après. Enfin, il faut noter que pour l'échantillon D, nous avons vérifié que le signal HRS dépend quadratiquement de l'intensité incidente et qu'aucun signal de fluorescence n'est détecté dans la lumière diffusée comme indiqué dans l'encart de la Figure II-11.

Les mesures DLS de ces quatre échantillons A, B, C et D à différents instants (c'est-à-dire pour différentes valeurs du signal HRS, voir Figure II-11) ont été faites immédiatement avant que la réaction ne soit arrêtée par centrifugation. A l'instant  $t=0$ , le diamètre hydrodynamique des micelles inverses initiales est mesuré à environ 8 nm puis comparé à chaque spectre des échantillons A, B, C et D (Figure II-12). On remarque une évolution de la taille et de la polydispersité en fonction de la durée de synthèse ainsi que la présence de micelles de taille centrée autour de 8 nm pour A, B et C. Après le mélange, ces micelles de 8 nm peuvent contenir des réactifs ou des molécules produits encore disponibles puis des germes de petite taille et enfin uniquement de l'eau à la fin du processus de cristallisation. Pour l'échantillon D, l'absence d'un pic à 8 nm sur ces distributions de taille en intensité s'explique par la taille des particules finales. L'intensité de la lumière diffusée en DLS est en effet proportionnelle à  $d^6$  où  $d$  est le diamètre des particules. Ainsi, la présence d'une faible concentration de larges structures peut complètement masquer un grand nombre de structures plus petites, c'est-à-dire ici des micelles de 8 nm. Par ailleurs, les tailles de particules estimées en DLS doivent être considérées avec prudence puisque les images MET de la Figure II-12 révèlent la présence de nanostructures 1D, surtout en fin de processus pour les échantillons C et D.

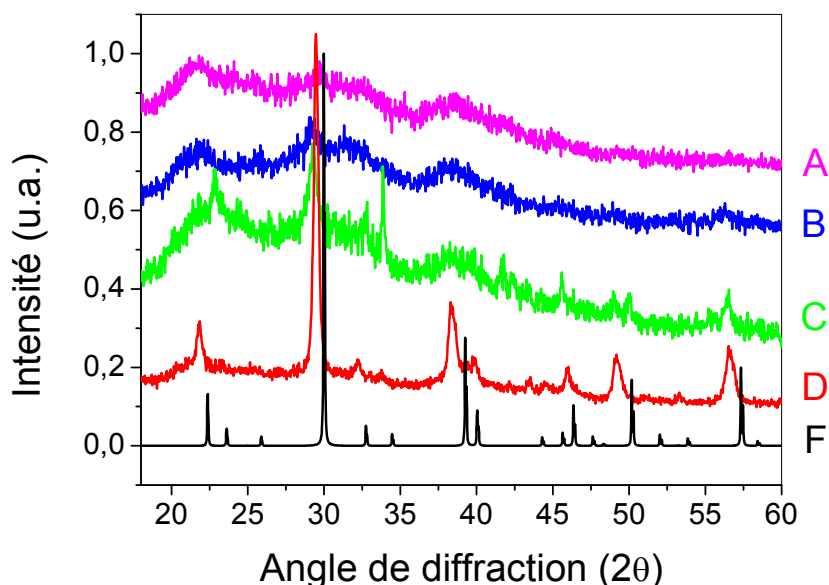


**Figure II-12 : Comparaison des spectres DLS juste avant centrifugation des quatre échantillons A, B, C et D de la Figure II-11. La distribution de taille en intensité des micelles inverses à t=0 est indiquée en ligne pointillée. (Encart) : Images MET des échantillons A, B, C et D après centrifugation**

Ces images MET obtenues après centrifugation des échantillons A, B, C et D montrent aussi, comme les mesures DLS, une variation de taille et de polydispersité des particules. Des nanoparticules sphériques agglomérées de diamètre 10-15 nm sont récupérées à t=12 min. Cette forte agglomération est en partie due aux conditions expérimentales liées à la préparation des échantillons sur les grilles MET. Une organisation de type unidimensionnelle (1-D) apparaît clairement pour l'échantillon B, ce qui conduit à des nanobâtonnets, de diamètre de 10-15 nm et de longueur variable entre 50 nm et 2 μm, pour les échantillons C et D et à une diminution progressive de la quantité de petites particules sphériques. Les images MET permettent ainsi de mieux interpréter les spectres DLS. En plus des micelles vides à 8 nm, les spectres DLS des échantillons A, B et C traduisent la présence de particules de taille 10-15 nm qui ont tendance à se « regrouper » en agglomérats de taille 20-80 nm. On peut remarquer que ces agglomérats sont complètement absents de l'échantillon D ce qui est une indication pour les différents mécanismes de croissance discutés par la suite.



Le degré de cristallinité des poudres récupérées a été étudié en parallèle par diffraction des rayons X. D'après la Figure II-13, les résultats montrent une augmentation de la cristallinité au cours du temps.



**Figure II-13 : Diagramme de diffraction des rayons X (Co, K $\alpha$ ) des nanopoudres obtenues par centrifugation de la microémulsion mère pour les échantillons A, B, C et D. F représente le diagramme de référence (ICSD#154674) de l'iodate de fer**

Les petites nanoparticules sphériques paraissent amorphes bien qu'il semble exister un certain ordre car des « bosses » plus ou moins larges se superposent aux pics de diffraction du diagramme de référence de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ . Toutefois, ces particules sont amorphes de notre point de vue car si l'on suppose des petites particules sphériques cristallisées, les tailles apparentes obtenues à l'aide de la formule de Scherrer sont bien inférieures aux dimensions de 10-15 nm comme on peut le voir sur l'imagerie MET et donc il n'y a pas une bonne corrélation entre la taille des particules (MET) et les pics de diffractions (DRX). La présence de « bosses » semblables a été observée dans des diagrammes de diffraction de composés amorphes comme dans le cas tels que  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ .<sup>137</sup> Un arrangement localisé d'édifices moléculaires de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  dans les nanoparticules amorphes pourrait expliquer la présence de ces « bosses ». De plus, comme on le verra au chapitre 3, ces « bosses » sont absentes dans le cas d'une synthèse avec le Triton (Figure III-8) ce qui exclu la présence éventuelle de domaines de cohérences de très petite taille.

Au fur et à mesure de l'avancement de la synthèse, les pics de diffraction X deviennent de plus en plus distincts et la poudre finale correspond à des nanobâtonnets très bien cristallisés. On peut noter, pour l'échantillon D, la présence d'un petit décalage de la position des pics par rapport au diagramme de référence. La raison de ce décalage n'est pas due à la présence du contre-ion  $\text{Na}^+$  de l'AOT dans la structure de l'iodate de fer. Il sera discuté plus en détail dans le troisième chapitre. Ainsi, de cette étude combinant différentes techniques expérimentales, on peut retenir que les nanoparticules amorphes sphériques, présentes à la fin du domaine I, s'agglomèrent et cristallisent progressivement pour donner des nanobâtonnets cristallisés en fin du processus.

#### II.6.4. Influence des conditions expérimentales sur les cinétiques de cristallisation des nanobâtonnets

Nous avons étudié de manière systématique l'influence des différents paramètres expérimentaux sur les cinétiques de cristallisation et de croissance des nanocristaux d'iodate de fer. Ces paramètres sont la température de la réaction, la nature de la phase organique, la concentration en réactifs et en tensioactif et le rapport molaire W entre l'eau et le tensioactif.

##### II.6.4.1. Influence de la température

On remarque d'après la Figure II-14 que l'augmentation de la température de la réaction de 23°C à 50°C puis à 80°C réduit le temps de cristallisation. Ce temps est réduit de 23 jours à 2940 min pour W=5,  $[\text{AOT}]=0,5\text{M}$  et  $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$  (Figure II-14-a) puis de 2550 min à 1190 min pour W=6,  $[\text{AOT}]=0,05\text{M}$ ,  $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$  (Figure II-14-b).

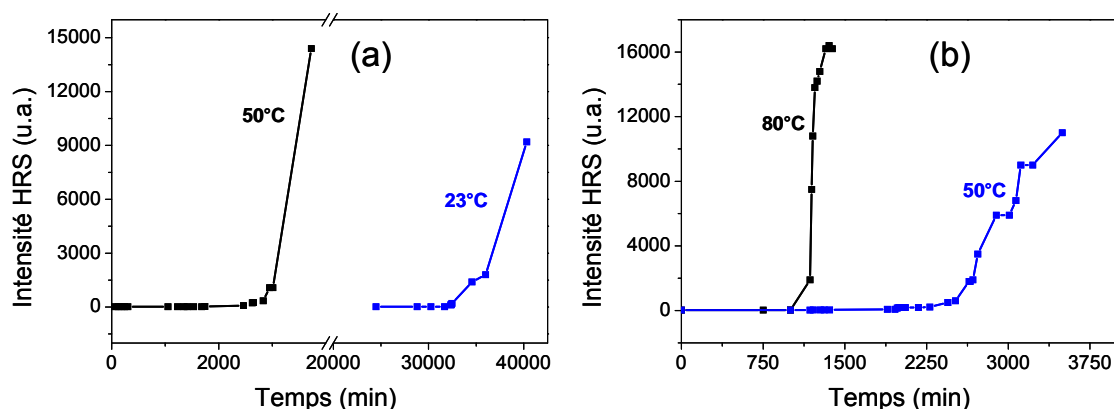


Figure II-14 : Effet de la température sur les temps de cristallisation de l'iodate de fer pour a) W=5,  $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$ ,  $[\text{AOT}]=0,5\text{M}$  et b) W=6,  $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$ ,  $[\text{AOT}]=0,05\text{M}$ . L'isooctane est utilisé comme phase continue

La collision entre les micelles est une étape très importante pour l'échange entre les cœurs aqueux contenant les réactifs ce qui permet d'initier la réaction chimique. Une augmentation de la température accélère ce taux de collisions donc la constante d'échange intermicellaire.<sup>68,78,124</sup> Cette augmentation de température a aussi un rôle primordial sur la réorganisation des agglomérats de particules amorphes ce qui conduit à une cristallisation des nanobâtonnets. Cet aspect sera aussi plus longuement discuté au chapitre 3.

#### II.6.4.2. Influence du nombre de micelles

Une augmentation de la concentration d'AOT induit, pour un rapport molaire W constant, une augmentation du nombre de micelles dans les microémulsions initiales. Après avoir vérifié que la taille des micelles initiales reste constante autour de 8 nm, on s'attend alors à une hausse de la fréquence de collision entre micelles. Ceci favorise l'échange des réactifs (et ainsi la cinétique de réaction chimique puisque  $\tau_{1/2} = (k_{ex}[Micelle])^{-1}$ , voir Tableau II-1 et l'échange des molécules produits déjà formées conduisant à la nucléation puis à la croissance des particules amorphes.

Ainsi, lorsque la concentration d'AOT augmente de 0,05M à 0,5M, le temps de cristallisation diminue de 1190 à 310 min (Figure II-15).

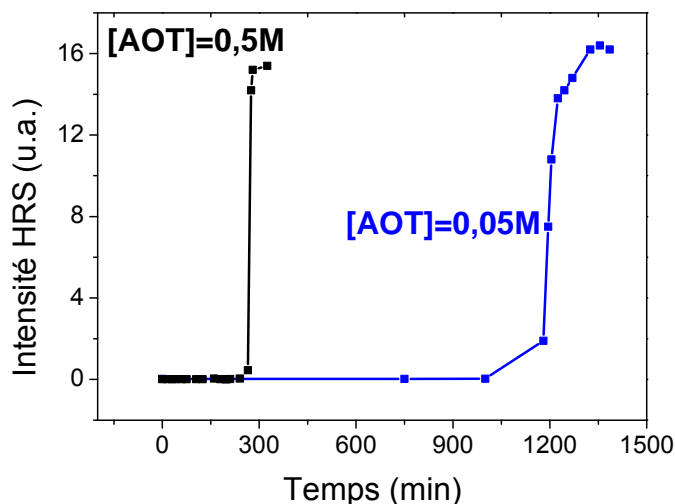


Figure II-15 : Effet du nombre de micelles sur les temps de cristallisation à W=6,  $[IO_3^-]=0,1M$ . L'isooctane est utilisé comme phase continue et la température est maintenue à 80°C

#### II.6.4.3. Influence de la nature de la phase continue (solvant organique)

L'échange intermicellaire dépend aussi fortement de la nature du solvant organique. Le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne du solvant organique joue sur les interactions entre micelles conduisant à la formation des dimères. Le taux d'échange intermicellaire entre les cœurs aqueux augmente avec la longueur de la chaîne carbonée. En effet, quand la chaîne est longue, les molécules de solvant pénètrent moins facilement entre les molécules de surfactants situées à l'interface eau-phase organique des micelles. Dans le cas contraire, quand la chaîne du solvant est petite, ces molécules solvatent et rigidifient fortement le film de surfactant ce qui réduit le nombre de dimères formés après collisions entre micelles.<sup>68,74-76</sup> Nous pensons également que cette rigidité du film de tensioactif a un effet (dans le domaine II) sur la réorganisation interne des agglomérats de particules amorphes comme discuté en fin de chapitre.

Les cinétiques de cristallisation ont été étudiées pour trois solvants organiques différents : le décane, l'heptane et l'isooctane. La composition de la microémulsion mère étant fixée à  $W=6$ ,  $[AOT]=0,05M$ ,  $[IO_3^-]=0,1M$  et  $[Fe^{3+}]=0,03M$  et la température à  $80^\circ C$ , le temps de cristallisation augmente de 21 min avec le décane à 250 min avec l'heptane et 1190 min avec l'isooctane (Figure II-16).

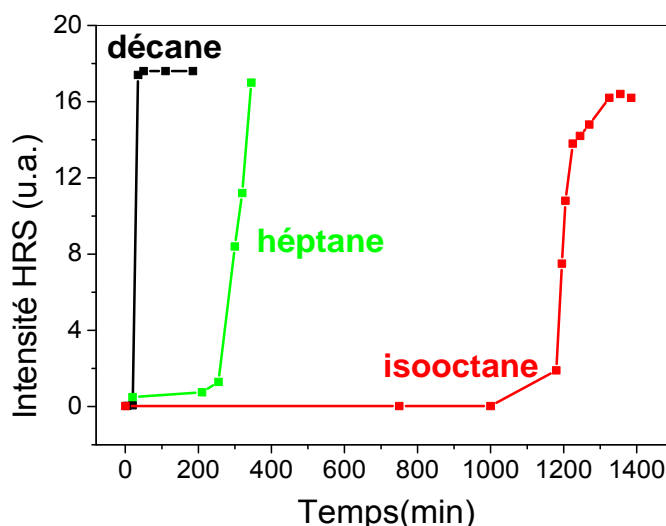
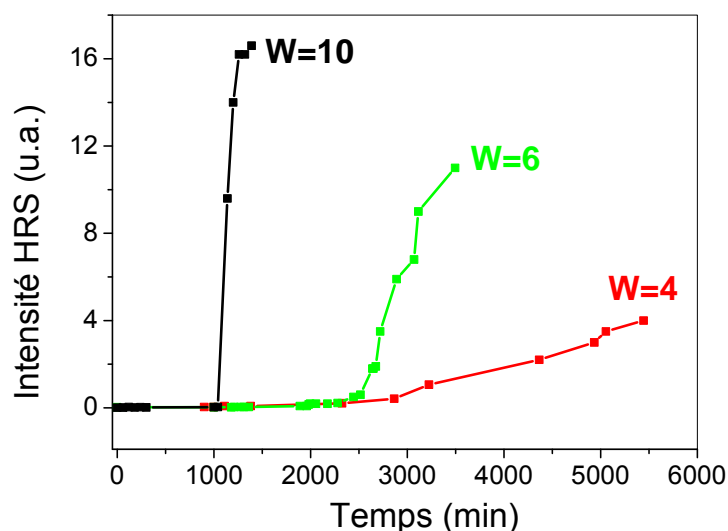


Figure II-16 : Effet de la longueur de la chaîne du solvant sur les temps de cristallisation pour une microémulsion à  $W=6$ ,  $[IO_3^-]=0,1M$ ,  $[AOT]=0,05M$ . La température est maintenue à  $80^\circ C$

#### II.6.4.4. Influence du rapport molaire $W$

Comme nous allons le décrire dans les paragraphes suivants, une augmentation du rapport  $W$  (qui correspond à une augmentation du volume de la phase aqueuse dans les microémulsions initiales) réduit les temps de cristallisation  $\tau_c$ . Pour une synthèse dans l'isooctane avec  $[AOT]=0,05M$ ,  $[IO_3^-]=0,1M$ ,  $[Fe^{3+}]=0,03M$  et une température maintenue à  $50^\circ C$ ,  $\tau_c$  diminue de 2870 min, pour  $W=4$ , à 2550 min pour  $W=6$ , et à 1050 min pour  $W=10$  (Figure II-17).



**Figure II-17 : Effet de l'augmentation de  $W$  (donc de la taille des micelles) sur les temps de cristallisation pour une microémulsion avec  $[IO_3^-]=0,1M$ ,  $[AOT]=0,05M$ . L'isooctane est utilisé comme phase continue et la température est maintenue à  $50^\circ C$**

Cette variation du temps de cristallisation  $\tau_c$  est due à plusieurs causes. D'une part le nombre de moles de réactifs augmente avec  $W$ . De plus, la structure de l'eau dans les cœurs des micelles est modifiée puisqu'elle est de moins en moins liée lorsque  $W$  augmente de 6 à 15.<sup>61,86</sup> D'après la littérature, la taille des micelles augmente également dans cet intervalle de  $W$ , ce qui conduit à une augmentation de la flexibilité du film de surfactants à l'interface des micelles donc à une augmentation de l'échange intermicellaire puis de la réorganisation interne des agglomérats de particules amorphes.<sup>82</sup> On remarque en effet dans le domaine II que la pente de la courbe  $HRS=f(t)$  augmente avec le rapport molaire  $W$ . Cette augmentation de la pente traduit une cristallisation plus rapide des nanobâtonnets. Outre la flexibilité du film de tensioactifs, le degré d'hydratation des particules augmente avec  $W$  et entraîne une réduction des interactions entre particules et molécules de tensioactifs.<sup>113</sup>

Pour conclure ce paragraphe, le Tableau II-3 résume l'influence des différents paramètres expérimentaux sur les temps de cristallisation  $\tau_c$ . En plus des cas discutés précédemment, on peut remarquer, dans la dernière partie du tableau, que la concentration aqueuse des réactifs a aussi une forte influence sur  $\tau_c$ , tous les autres paramètres étant fixés.

Paramètres étudiés	W	[IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	[AOT] (M)	Phase organique	Température (°C)	Temps de cristallisation $\tau_c$ (min)
Température	6	0,1	0,05	Isooctane	80	1190
					50	2550
	5	0,1	0,5	Isooctane	50	2940
					23	33360
Nombre de micelles	6	0,1	0,5	Isooctane	80	310
			0,2			650
			0,05			1190
Nature de la phase organique	6	0,1	0,05	Décane	80	21
				Heptane		250
				Isooctane		1190
Taille des micelles	10	0,1	0,05	Isooctane	50	1050
	6					2550
	4					2870
Concentration des réactifs	6	0,3	0,2	Isooctane	80	11
		0,1				650

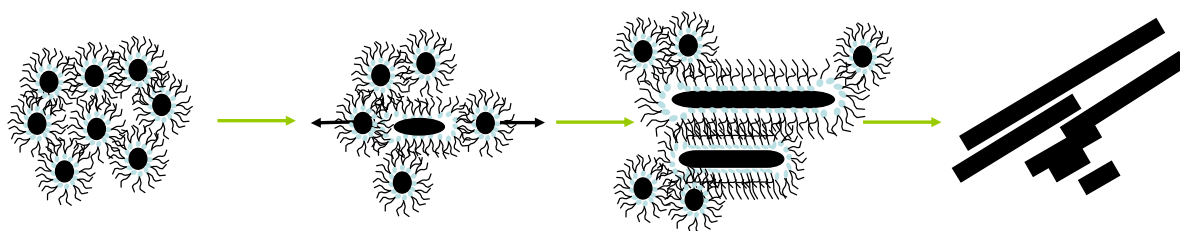
Tableau II-3 : Influence de la température et de la composition des microémulsions (rapport molaire W, nature de la phase organique et concentrations en réactifs et tensioactifs) sur le temps de cristallisation  $\tau_c$

### II.6.5. Cristallisation et mécanisme de croissance proposé pour les nanobâtonnets de Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Différentes structures unidimensionnelles (1D) comme des nanobâtonnets, des nanofils et d'autres structures plus complexes ont été obtenues à l'échelle mésoscopique par différentes équipes suite à des réactions de co-précipitation en microémulsions.<sup>55,108,110,111</sup> Deux mécanismes sont généralement proposés pour expliquer ces phénomènes de croissance unidimensionnelle qui peuvent impliquer, ou non, des particules primaires amorphes. Le premier mécanisme est lié à une forme particulière des micelles initiales présentes dans la microémulsion mère. Des micelles allongées ou étirées servent de gabarit ou " *template* " et contrôlent la croissance des particules.<sup>92,138</sup> Dans notre cas, le fait que les micelles initiales soient de forme sphériques avec une taille hydrodynamique proche de 8 nm et que les précurseurs amorphes aient aussi une forme quasi-sphérique rend peu probable ce premier

mécanisme de croissance. Le second mécanisme habituellement proposé dans la littérature considère des interactions organique-inorganique spécifiques entre le tensioactif et les particules formées. Ces interactions conduisent à une agglomération des particules primaires stabilisées et à une croissance dans une direction donnée. C'est le scénario que nous avons retenu pour les nanobâtonnets de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  comme nous le décrivons dans les paragraphes suivants.

Les nanoparticules sphériques obtenues au début du processus sont essentiellement amorphes (Figure II-12-A). Ceci peut être dû à une forte interaction inorganique-organique entre les têtes polaires sulfonates  $\text{SO}_3^-$  chargées négativement et la surface des nanoparticules. Cette forte interaction peut, de ce fait, empêcher tout arrangement structural et ainsi la cristallisation des nanoparticules primaires.<sup>115</sup> Ces particules amorphes stabilisées par le film de tensioactifs ont cependant tendance à s'agglomérer comme on peut le voir dans les spectres DLS et les images MET de la Figure II-12-A. Ces agglomérats de particules ne sont pas pour autant stables suite aux répulsions entre les chaînes pendantes des molécules d'AOT (la longueur des chaînes n'est pas suffisante pour des répulsions stériques).<sup>113</sup> Ceci entraîne une réorganisation et une cristallisation progressive au sein de ces agglomérats comme illustré ci-dessous. La croissance de structures 1D selon une direction principale pourrait s'expliquer par une adsorption des surfactants sur les faces cristallines latérales des nanobâtonnets. Une autre possibilité serait l'influence de la flexibilité du film de tensioactifs qui serait plus importante dans l'axe du nanobâtonnet que latéralement. Cette flexibilité conduirait aussi à une croissance de type 1D. Le fait que les nanobâtonnets possèdent en fin de synthèse des longueurs variables entre 50 nm et 2  $\mu\text{m}$  et une largeur presque constante de 10-15 nm rend très probable cette première hypothèse. Le mécanisme de croissance et de cristallisation est illustré dans la Figure II-18.



**Figure II-18 : Mécanisme de croissance proposé pour la formation des nanobâtonnets de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  dans le système (AOT/alcane/eau)**

## II.7. Conclusion

En combinant les résultats de différentes techniques de caractérisation, nous avons étudié dans ce chapitre les mécanismes de croissance et de manière “ *in-situ* ” les cinétiques de cristallisation de nanobâtonnets d'iodate de fer dans le système ternaire AOT/isooctane/eau. La température de synthèse et la composition des microémulsions initiales influencent très fortement la vitesse de la réaction chimique puis les cinétiques de cristallisation mais peu le mécanisme de croissance. Celui-ci est gouverné par une forte interaction organique-inorganique entre l'AOT et les particules primaires amorphes. Le rôle de gabarit ou de “ *template* ” des micelles initiales sphériques ne peut donc pas être mis à profit pour nos applications puisque seules les particules amorphes ont une taille plus ou moins limitée par celle des micelles. L'obtention de structures cristallisées unidimensionnelles en fin de processus résulte très probablement d'une réorganisation interne des agglomérats de particules amorphes. Une diminution des interactions organique-inorganique conduit alors à une cristallisation sous forme de nanobâtonnets. Cependant, notre objectif est l'obtention de particules d'iodate de fer cristallisées et de taille inférieure à 100 nm. Dans le chapitre suivant, nous présentons de nouvelles synthèses dans un système quaternaire utilisant un tensioactif non ionique afin de diminuer ces interactions organique/inorganique entre particules et films de tensioactifs.





**CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE  
NANOCRISTAUX D'IODATE DE FER DANS LE SYSTÈME  
QUATERNAIRE  
(TRITON X-100/HEXAN-1-OL/CYCLOHEXANE/EAU)**



### **III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE NANOCRISTAUX D'IODATE DE FER DANS LE SYSTÈME QUATERNAIRE (TRITON X-100/HEXAN-1-OL/CYCLOHEXANE/EAU)**

#### **III.1. Introduction**

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit la formation des nanocristaux de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  en microémulsions inverses stabilisées par l'AOT, tensioactif de nature anionique dans le système ternaire AOT/isooctane/eau. Le mécanisme de croissance proposé, correspondant certainement à une cristallisation induite par l'agrégation de nanoparticules primaires amorphes de diamètre 10-20 nm, conduit, dans ce système, à un produit final constitué de nanobâtonnets cristallins de diamètre compris entre 10 et 20 nm et de longueur variable entre 50 nm et 2  $\mu\text{m}$ . Nous avons montré également que la cinétique de ce processus dépend fortement de la composition de la microémulsion réactive et de la température. Cependant, ces dernières n'ont aucun effet significatif sur la forme ou la taille du produit final dans ce système.

Au cours de ce chapitre, nous allons décrire la synthèse de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  en microémulsions inverses stabilisées par un tensioactif de nature non ionique, le Triton X-100. Dans ce cas, le système utilisé est quaternaire de type Triton X-100/cyclohexane/hexan-1-ol/eau avec le hexan-1-ol ajouté comme co-tensioactif.

Dans un premier temps, nous présentons ce type de tensioactifs non ioniques et nous le comparons aux tensioactifs ioniques afin d'établir les critères de choix des tensioactifs non ioniques pour nos synthèses. Après une discussion sur les différentes conditions de synthèse, nous décrivons les cinétiques de croissance et de cristallisation de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  grâce à une étude combinée regroupant plusieurs techniques physico-chimiques. Comme au chapitre 2, la température influence fortement ces cinétiques de croissance et cristallisation mais aussi, dans ce cas, la morphologie et la polydispersité des particules finales. Le fait de travailler dans des phases micellaires qui n'appartiennent pas au domaine des microémulsions inverses a été aussi étudié. Enfin, des affinements des paramètres de maille des nanocristaux de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  démontrent le rôle clé des tensioactifs et de la température sur la dynamique de formation des particules puisque des modifications persistantes de ses paramètres de maille sont observées en fonction des conditions expérimentales.

## III.2. Le Triton X-100 : un tensioactif de nature non ionique

Par rapport aux systèmes avec tensioactifs ioniques, les systèmes avec tensioactifs non ioniques de type  $C_mE_n$  (E représente l'oxyde d'éthylène) sont connus pour donner une interface huile/eau plus flexible dans laquelle la monocouche de tensioactifs est moins rigide et plus mobile<sup>57</sup> grâce au grand degré de pénétration des molécules de solvant entre les chaînes du tensioactif.<sup>139</sup> De plus, la présence d'un co-tensioactif jouant un rôle proche du solvant rend encore cette interface plus flexible comme on le verra par la suite.<sup>77,129</sup> Enfin, ces systèmes sont plus dynamiques, ce qui favorise la fusion entre les micelles donc la cinétique de la réaction.<sup>57,140</sup> Ainsi, la constante d'échange intermicellaire  $k_{ex}$  se situe entre  $10^8$  et  $10^9$  dm<sup>3</sup>/mol/s pour des systèmes à base de tensioactifs de type  $C_mE_n$ <sup>73</sup> (dont le triton fait partie) alors qu'elle se situe entre  $10^6$  et  $10^8$  dm<sup>3</sup>/mol/s pour les systèmes à base d'AOT.

### III.2.1. Structure et propriétés

Le Triton X (référé comme Triton dans la suite du texte) est le nom commercial de la molécule d'éther d'octylphenyl de polyéthylène glycol. Cette molécule (Figure III-1) de formule brute  $C_{8}H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_{9-10}OH$  possède une masse molaire approximative de 625 g/mole.

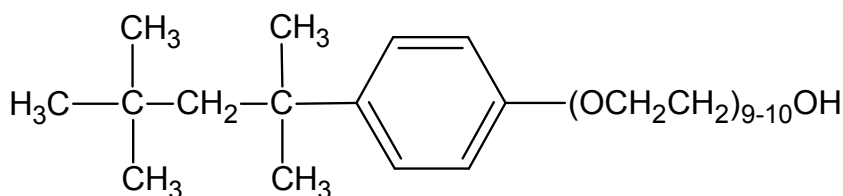


Figure III-1 : Structure de la molécule du Triton

Les composés de la série du Triton X sont des détergents qui sont produits à partir de l'octylphénol polymérisé avec l'oxyde d'éthylène. Pour le Triton X-100, le nombre 100 est relié indirectement au nombre d'unités d'oxyde d'éthylène ( $OCH_2CH_2$ ) dans sa structure : le Triton X-100 a, en moyenne, 9,5 unités d'oxyde d'éthylène par molécule. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore et visqueux (250 mPa.s à 25°C) et sa concentration micellaire critique (CMC) se situe entre 0,22 et 0,24mM avec un paramètre *HLB* "Hydrophilic to Lipophilic Balance" égal à 13,5. Les molécules de Triton sont solubles en toutes proportions à 25°C dans l'eau, le benzène, le toluène, le xylène, le trichloréthylène, l'éthylène glycol, l'éther éthylique, l'éthanol, l'isopropanol et le dichlorure d'éthylène. Ces informations sont données sur les fiches commerciales du produit (Sigma-Aldrich, Lyon, France).

Les tensioactifs non ioniques, comme le Triton, possèdent des régions polaires hydrophiles neutres et des régions apolaires hydrophobes donnant à ces molécules le caractère amphiphile nécessaire pour la formation de systèmes auto-organisés dans l'eau. Le caractère hydrophobe du Triton vient de la présence d'une chaîne 4-(1,1,3,3-tétraméthyle butyl)-phényle contenant de plus un groupe aromatique qui augmente encore ce caractère. Le caractère hydrophile vient de la présence d'un long polymère d'oxyde d'éthylène ou polyoxyde d'éthylène (référé comme POE dans la suite du texte) très soluble dans l'eau. Cette solubilité résulte de la présence de liaisons faibles de type hydrogène entre les chaînes POE et les molécules d'eau du milieu.<sup>57</sup> La CMC augmente légèrement avec le nombre de carbone de ces chaînes polaires. Comme on l'a vu précédemment, au delà d'une concentration en tensioactif égale à la CMC, il y a formation de structures micellaires organisées dont les chaînes hydrophobes s'étendent du côté " huile " et les chaînes hydrophiles du côté " eau ".

La région polaire de la molécule de l'AOT est moins volumineuse que celle du Triton. De plus, les deux chaînes hydrophobes de la molécule de l'AOT conduisant à une forme conique confèrent à cette molécule un caractère plus favorable à la formation d'une courbure de type micelle inverse. Par contre, la molécule de Triton possède une région polaire plus volumineuse avec  $v < a_0 l_c$  ce qui favorise une courbure de type micelle directe. Enfin, le paramètre *HLB* fortement lié au paramètre *CPP* et égal à 13,5 pour le Triton (10,2 pour l'AOT)<sup>141</sup> favorise aussi ce caractère.<sup>142</sup>

### III.2.2. Choix du tensioactif non ionique

Le choix du tensioactif peut avoir une grande influence sur les tailles et formes finales des nanomatériaux synthétisés en microémulsions inverses.<sup>112</sup> Par exemple, la synthèse du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  en microémulsions inverses conduit à l'obtention de nanoparticules sphériques quand le tensioactif utilisé est le  $\text{C}_{12}\text{E}_4$ <sup>i,108</sup> et de longs nanofils quand le tensioactif utilisé est le Triton.<sup>111</sup>

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié la synthèse de l'iodate de fer en solution micellaire inverse avec le sodium di(2-ethyl-1-hexyl) sulfosuccinate ou AOT comme tensioactif. D'après la littérature, l'anion de la tête polaire de l'AOT peut réagir avec les ions libres présents dans les cœurs aqueux des micelles ce qui peut conduire à la formation de sels de sulfosuccinate<sup>94,143</sup> avec comme conséquence de gêner stériquement et cinétiquement la

---

<sup>i</sup> Tetraethylene glycol monododecyl ether  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$

nucléation des particules primaires dans les cœurs aqueux.<sup>112</sup> Dans notre travail, les mesures d'absorption UV-visible faites dans les premiers instants de la réaction chimique dans le système AOT/isooctane/eau ont montré la présence d'un pic qui pourrait correspondre à la formation d'un complexe entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et la tête sulfonate anionique de l'AOT.<sup>144</sup> Par ailleurs, les contre-ions ( $\text{Na}^+$ ) de l'AOT peuvent participer à la réaction de co-précipitation et modifier la composition finale des nanoparticules.<sup>60,129</sup>

Enfin, l'utilisation d'un tensioactif non ionique comme le Triton peut présenter plusieurs avantages liés à l'absence d'interactions électrostatiques fortes entre les particules formées et/ou les ions libres présents dans le cœur aqueux des micelles et à l'absence des effets des contre-ions sur la formation de nouvelles phases.<sup>129</sup> Les liaisons faibles de type hydrogène<sup>145</sup> conduisent à des forces d'interaction faibles entre les molécules de tensioactifs et les nanoparticules primaires amorphes, ce qui pourrait faciliter la restructuration des produits primaires et favoriser la cristallisation de ces derniers dans leur morphologie initiale.

### **III.3. Triton X-100/hexan-1-ol/cyclohexane/eau : un système micellaire quaternaire**

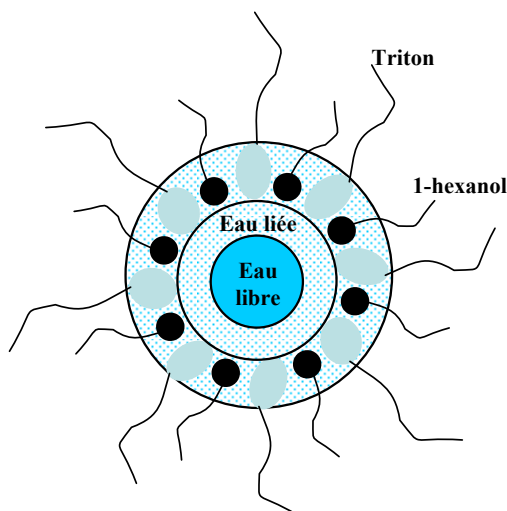
Généralement, comme tout système ternaire, un système quaternaire doit contenir une phase aqueuse, une phase organique et des molécules à propriétés tensioactives qui permettent la formation de systèmes organisés. Dans cette étude, ces trois constituants sont présents mais nous avons aussi utilisé un co-tensioactif, le hexan-1-ol, dont le rôle principal est d'augmenter le domaine des microémulsions inverses dans le système étudié.

#### **III.3.1. Rôle du co-tensioactif**

La quantité d'eau qui peut être solubilisée dans le système Triton X-100/cyclohexane est très faible, de l'ordre de 3% à 4% (v/v).<sup>120</sup> Au delà de cette limite, la solution micellaire devient turbide<sup>146</sup> car la valeur du paramètre HLB n'est pas favorable à la formation de microémulsion inverse.<sup>147</sup> La présence d'une chaîne polaire avec 9 groupes de POE diminue en effet fortement sa capacité à former des micelles inverses donc à solubiliser d'eau.<sup>147</sup>

Par contre, dans le système Triton/cyclohexane, l'ajout d'additifs tels que des alcools avec des chaînes de taille moyenne augmente sa tendance à solubiliser l'eau.<sup>120,121</sup> Cela permet d'obtenir des solutions micellaires visuellement transparentes et homogènes.<sup>146</sup> Les molécules d'alcools pénètrent entre les chaînes de tensioactifs à l'interface huile/eau et se localisent partiellement dans la région polaire des tensioactifs à l'interface huile/eau (Figure III-2)

induisant un changement de flexibilité de la monocouche de tensioactifs à l'interface et une modification de la courbure dans le sens d'une valeur de HLB optimale pour la formation de microémulsions inverses.<sup>57,146,148,149</sup>



**Figure III-2 : Schéma d'une microémulsion inverse à base de Triton**

En l'absence de co-tensioactifs dans le système, la quantité d'eau libre dans les cœurs des micelles inverses est très faible car la majorité de l'eau ajoutée (qui ne doit pas dépasser la limite de solubilité) « sert » en fait à hydrater les « grandes » têtes polaires.<sup>150</sup> Une molécule d'eau peut se lier à deux unités d'oxyde d'éthylène.<sup>151</sup> D'après la littérature, le hexan-1-ol est le co-tensioactif le plus efficace parmi les autres alcools comme le pentanol ou l'octanol.<sup>120</sup> L'ajout de hexan-1-ol diminue aussi la taille hydrodynamique des micelles et le nombre d'agrégation (143)<sup>152</sup> des tensioactifs à l'interface mais cela n'empêche pas la formation d'un large domaine de microémulsions inverses dans ce système quaternaire.<sup>147</sup>



### III.4. Synthèse de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ dans le système quaternaire (Triton X-100/hexan-1-ol/cyclohexane/eau)

#### III.4.1. Procédure expérimentale

##### III.4.1.1. Réactifs

Nous avons utilisé :

- l'acide iodique ( $\text{HIO}_3$ , A.C.S reagent Grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$ ) et le nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , A.C.S reagent Grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$ ) comme réactifs aqueux;
- l'eau désionisée (Simplicity, Millipore,  $\rho \approx 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) pour la phase aqueuse ;
- le Triton (polyethylene glycol *tert*-octylphenyl ether) ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{9-10}\text{OH}$ , Laboratory grade) comme tensioactif ;
- le hexan-1-ol (reagent grade avec une pureté = 99%) comme co-tensioactif ;
- le cyclohexane ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , A.C.S reagent grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$ ) comme phase organique ;
- l'éthanol absolu (Laboratory grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$ ) pour laver les nanopoudres récupérées.

Les produits autres que l'eau sont obtenus auprès de Sigma-Aldrich (Lyon-France) et sont utilisés sans autre purification.

##### III.4.1.2. Techniques de caractérisations

Comme au chapitre 2, la taille hydrodynamique des micelles inverses initiales et des particules primaires est estimée par diffusion dynamique de la lumière (DLS, Zetasizer Nano-ZS, Malvern instruments). Les cinétiques de cristallisation des particules d'iodate de fer dans la microémulsion réactive sont effectuées par une mesure temps réel de l'évolution des signaux HRS au cours de la synthèse.

Après centrifugation (centrifugeuse Sigma 2-16) de la microémulsion réactive, la poudre d'iodate de fer obtenue est caractérisée par diffraction des rayons X (INEL CPS 120  $\text{Co-K}_\alpha$  avec détecteur sensible à la position) et par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). La morphologie des particules de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  récupérées est déterminée par microscopie électronique en transmission (MET Philips CN200). Pour cela, la poudre est tout

d'abord dispersée dans l'éthanol puis une goutte de cette dispersion est séchée à température ambiante sur une grille de cuivre recouverte de carbone.

#### III.4.1.3. Conditions de la synthèse

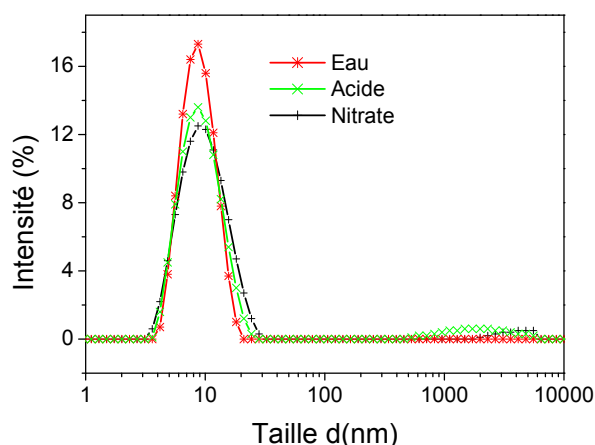
Lorsque nous avons commencé les essais de synthèse dans le système ternaire Triton/cyclohexane/eau en l'absence d'un co-tensioactif, nous avons travaillé dans des conditions expérimentales (rapport molaire W, concentrations en réactifs et en tensioactifs) analogues à celles que nous avons déterminées pour le système AOT/isooctane/eau afin d'obtenir des microémulsions transparentes, homogènes et stables. Même si l'étendue du domaine des microémulsions inverses est très sensible aux conditions expérimentales, ces essais permettent de comparer facilement les systèmes AOT/isooctane/eau et Triton/cyclohexane/eau. Nous avons donc travaillé initialement avec des rapports molaires W compris entre 6 et 12, des concentrations en réactifs de 0,1M et 0,1/3M pour les ions  $\text{IO}_3^-$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivement, et une concentration en tensioactif entre 0,075M et 0,5M. Pour ces conditions, les solutions micellaires contenant  $\text{HIO}_3$  ont un aspect turbide : la limite de solubilité est donc atteinte pour ces solutions.<sup>146</sup> En revanche, pour les solutions micellaires contenant  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , l'aspect turbide n'apparaît pas de manière systématique : il existe donc des conditions pour lesquelles ces solutions micellaires sont transparentes. Des exemples des microémulsions transparentes et turbides sont présentés sur la Figure A-4 de l'Annexe D.

Afin d'obtenir des solutions micellaires transparentes contenant les ions  $\text{IO}_3^-$  nécessaires à la synthèse, nous avons essayé de remplacer l'acide iodique par des sels comme les iodates de potassium  $\text{KIO}_3$  ou de sodium  $\text{NaIO}_3$ . La salinité et la nature des ions ont, en effet, une forte influence sur la transparence et l'homogénéité des solutions micellaires.<sup>77,100,121</sup> Cependant les solutions micellaires ainsi obtenues restent turbides. Il faut noter que dans les mêmes conditions expérimentales, les cœurs micellaires sont plus petits et plus concentrés en ions dans le cas du Triton que dans le cas de l'AOT car les chaînes de POE ont besoin d'une plus grande quantité d'eau pour être hydratées.<sup>57,94</sup>

Grâce à une étude bibliographique approfondie, nous avons alors constaté que la synthèse de différentes nanoparticules à partir de microémulsions inverses initialement transparentes et stables à base de Triton avaient été réussies dans des systèmes quaternaires utilisant le hexan-1-ol comme co-tensioactif. Nous pouvons citer, par exemple, la synthèse de nanoparticules de sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  de taille inférieure à 20 nm<sup>87</sup> en mélangeant deux solutions micellaires préparées séparément contenant du sulfate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{SO}_4$ ) et

d'acétate de baryum ( $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ ) ainsi que la synthèse de nanoparticules de 5 à 15 nm de cuivre métallique  $\text{Cu}^{94}$  par réduction d'une microémulsion contenant du chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) avec une autre contenant du borohydrate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). Nous avons déjà discuté l'effet d'un co-tensioactif sur la transparence et l'homogénéité de solutions micellaires. Il faut noter ici que ce n'est pas seulement le type de co-tensioactif utilisé qui peut jouer sur la quantité d'eau solubilisée mais aussi le rapport massique entre le tensioactif et l'alcool utilisé.<sup>58,120</sup>

Pour la synthèse de l'iodate de fer  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ , deux microémulsions inverses initiales ont été préparées contenant respectivement l'acide iodique et le nitrate de fer comme réactifs solubles dans la phase aqueuse du système quaternaire Triton/cyclohexane/hexan-1-ol/eau. Elles sont ensuite mélangées sous agitation magnétique à température ambiante pendant quelques minutes. La concentration en triton dans le cyclohexane a été fixée à 0,2M pour un rapport massique tensioactif:hexan-1-ol de 1,5:0,8 (w/w). Nous avons travaillé tout d'abord avec un faible rapport molaire  $W=7$  et pour des concentrations aqueuses en acide iodique comprises entre 0,1M et 0,3M. Cependant, pour des concentrations en acide iodique supérieures à 0,1M, les microémulsions deviennent turbides. Nous avons donc fixé les concentrations aqueuses en acide iodique et en nitrate de fer à 0,1M et 0,1/3M, respectivement, dans la suite de ce travail. Les solutions micellaires sont alors stables et transparentes visuellement, ce qui peut être considéré comme une preuve de l'isotropie des microémulsions et de la présence de gouttelettes sphériques nanométriques.<sup>58,82,120,146,147</sup> Les mesures DLS de la taille hydrodynamique de ces gouttelettes confirment la stabilité des deux solutions micellaires d'acide iodique et de nitrate de fer avec des valeurs très proches et comprises entre 9 et 13 nm. Ces valeurs obtenues sont proches de la taille de 9 nm obtenue pour une solution micellaire témoin contenant la même quantité d'eau pure mais sans réactifs (Figure III-3). Nous avons aussi relevé dans quelques cas la présence des pics de grandes tailles avec de faibles intensités qui correspondent peut être à quelques larges structures micellaires.



**Figure III-3 : Spectres DLS en intensité de solutions micellaires en eau, acide iodique et nitrate de fer pour  $W=7$ ,  $[Triton]=0,2M$ , un rapport Triton:hexan-1-ol 1,5:0,8 (w/w) et le cyclohexane comme solvant organique**

Ensuite, nous avons augmenté le rapport molaire  $W$  de 7 à 32, les deux solutions micellaires d'acide iodique et de nitrate de fer restent transparentes et stables mais nous avons observé une augmentation remarquable de la viscosité du milieu. En effet, l'ajout excessif d'eau dans ces systèmes quaternaires conduit à l'apparition de phases anisotropes correspondant à des cristaux liquides connus pour leur forte viscosité.<sup>58,120,146,147</sup>

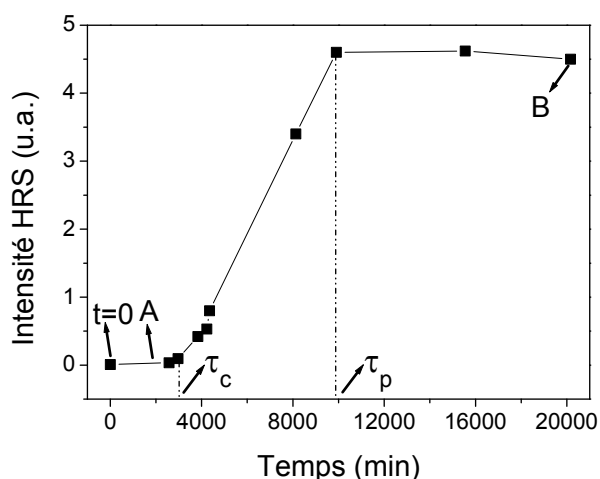
Enfin, nous avons récupéré la poudre par centrifugation de la microémulsion réactive à 13500 rpm pour effectuer les caractérisations par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Cette poudre a été ensuite lavée plusieurs fois avec de l'éthanol absolu et centrifugée à nouveau dans l'éthanol pour être finalement séchée pendant 48 h à température ambiante.

Comme on l'a vu précédemment, la dynamique de formation des nanoparticules dans les microémulsions, qui résulte des collisions continues et de la coalescence entre micelles inverses, est décrite par une succession d'étapes élémentaires comprenant la réaction chimique, la nucléation et enfin la croissance des nanoparticules par autocatalyse et par maturation.<sup>79</sup> La formation de nanoparticules de taille et de forme contrôlées exige évidemment de partir de microémulsions initiales transparentes et stables. Pour le système quaternaire utilisé dans ce chapitre, les différentes phases qui se forment en fonction de la composition de la microémulsion et de la température ont été déjà décrites.<sup>146,147</sup> ainsi que la synthèse de différents types de nanoparticules comme l'oxyde de nickel NiO<sup>56</sup> et le sulfate de

barium  $\text{BaSO}_4$ .<sup>129</sup> Des structures unidimensionnelles telles que des nanobâtonnets ou des nanofils ont aussi été obtenues dans un tel système.<sup>55,110,111</sup> Le réarrangement des particules primaires généralement amorphes présentes sous forme d'agrégats s'explique par une réorganisation interne due aux interactions hydrophobes entre les molécules organiques de tensioactifs. Cette restructuration entraîne la cristallisation des nanoparticules. Ce phénomène est suggéré comme mécanisme général de croissance et de cristallisation dans la littérature.<sup>113</sup> Nos travaux, décrits dans les paragraphes suivants, montrent comment ces transformations mésoscopiques dépendent fortement de la température de synthèse et de la composition des microémulsions initiales. Notre objectif est aussi de déterminer s'il existe des conditions expérimentales permettant d'obtenir des nanoparticules sphériques cristallines avec une taille la plus petite taille possible.

#### **III.4.2. Croissance et cristallisation des nanobâtonnets d'iodate de fer à température ambiante**

Les cinétiques de croissance et de cristallisation "*in-situ*" des nanobâtonnets d'iodate de fer ont tout d'abord été étudiées à température ambiante en mesurant le signal HRS de la microémulsion réactive. Nous avons pour cela utilisé la même technique HRS que celle décrite dans le chapitre 2. L'apparition des premières particules cristallisées se traduit par la détection d'un signal HRS significatif. L'évolution temporelle du signal HRS au cours d'une synthèse est représentée sur la Figure III-4 où l'instant du mélange des deux solutions micellaires initiales est indiqué par une flèche à  $t=0$ . Chaque point de la courbe correspond au signal HRS d'un échantillon de 5 mL mesuré immédiatement après son prélèvement.  $\tau_c$  désigne le début de cristallisation à partir du moment où l'on détecte une croissance rapide du signal HRS.  $\tau_p$  correspond à la fin de cette phase de croissance du signal HRS c'est-à-dire à l'apparition d'un plateau pour lequel le signal est stable.

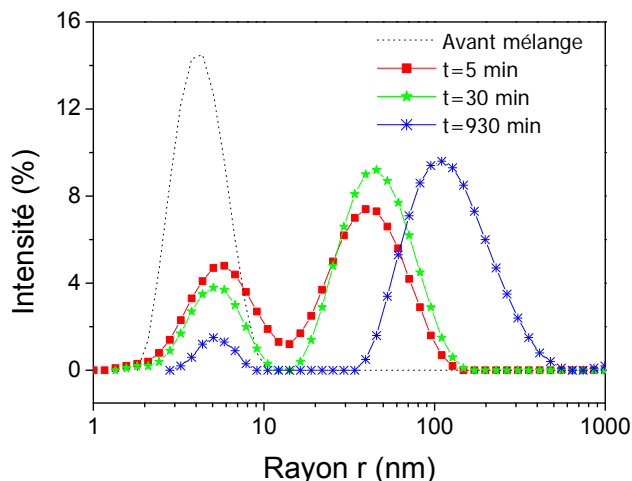


**Figure III-4 : Evolution temporelle de la réponse HRS à température ambiante démontrant les cinétiques de croissance et de cristallisation *in-situ* de l'iodate de fer pour  $W=7$ ,  $[\text{Triton}]=0,2\text{M}$ ,  $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]=0,03\text{M}$  et le cyclohexane comme solvant organique. A, B,  $\tau_c$ ,  $\tau_p$  sont décrits dans le texte**

D'après la Figure III-4, l'évolution temporelle du signal HRS à température ambiante pour une solution micellaire avec  $W=7$ ,  $[\text{triton}]=0,2\text{M}$  et des concentrations en réactifs de  $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$  et  $[\text{Fe}^{3+}]=0,03\text{M}$  est très proche de celle observée dans le système ternaire AOT/isooctane/eau. La courbe pour ce système quaternaire peut aussi se diviser en trois domaines. Après le mélange à  $t=0$  et avant la détection, à  $\tau_c \sim 3000$  min, d'un signal HRS qui dépasse notre limite de détection expérimentale, les microémulsions perdent leur transparence et se comportent comme des microémulsions légèrement troubles. Une forte augmentation quasi-linéaire de la réponse HRS est alors observée dans le second domaine et la microémulsion devient alors de plus en plus trouble. On ne détecte ensuite aucune évolution après  $\tau_p$  ( $\sim 10000$  min) qui correspond donc au début du troisième domaine pour lequel la courbe atteint un plateau.

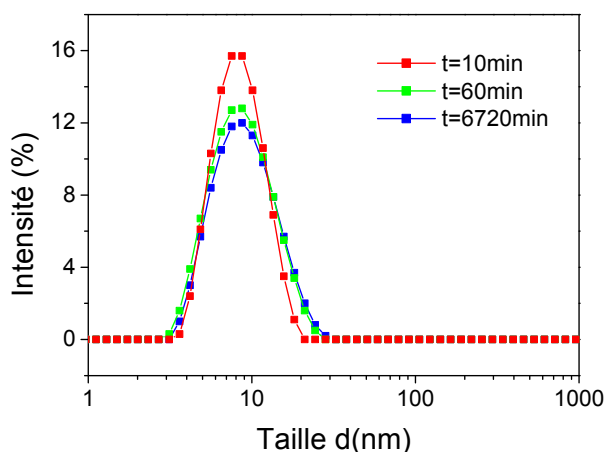
Des mesures DLS réalisées durant la première phase ( $0 < t < \tau_p$ ) sont représentées sur la Figure III-5. La distribution de taille hydrodynamique des micelles inverses avant le mélange se situe autour de 11 nm pour les deux réactifs. La présence de nano-gouttelettes ne contenant pas de nucleus et dont la taille correspond à la taille initiale des micelles ( $\sim 11$  nm) avant mélange peut être également remarquée dans cette phase  $0 < t < \tau_p$ . Toutefois, les pics correspondant à cette valeur deviennent de moins en moins intenses au cours du temps et on note l'apparition de nouveaux pics correspondant à des tailles plus grandes et indiquant la présence de structures plus larges. Ces structures sont attribuées à l'apparition de particules

individuelles (amorphes comme le montrera la diffraction des rayons X) qui ont tendance à s'agglomérer.



**Figure III-5 : Une séquence typique des spectres DLS en intensité mesurés avant le mélange et à t=5 min, 30 min et 930 min après le mélange des microémulsions initiales**

L'absence d'évolution de taille au cours du temps pour des microémulsions contenant la même quantité de phase aqueuse mais sans réactifs confirme que l'évolution de la distribution de taille et la présence de structures larges (Figure III-5) résultent de la formation de particules. En effet, d'après la Figure III-6, on obtient uniquement des micelles de taille  $\sim 9$  nm même après une longue agitation de la microémulsion d'eau.



**Figure III-6 : Une séquence typique de spectres DLS en intensité pour une microémulsion d'eau (sans réactifs) mesurés après agitation à t=10, 60 et 6720 min après l'instant de mélange des 2 microémulsions initiales**

Nous avons constaté une très bonne reproductibilité de l'évolution des mesures HRS et DLS au cours du temps pour des synthèses en microémulsions à composition et température données. Deux microémulsions primaires ont donc été préparées dans les mêmes conditions et avec les mêmes compositions mais la réaction a été arrêtée par centrifugation à différentes valeurs du signal HRS indiquées par les lettres A et B dans la Figure III-4. Les micrographies MET correspondantes sont représentées sur la Figure III-7. Des nanoparticules quasi-sphériques individuelles ou des agglomérats de ces nanoparticules peuvent être observées dans l'échantillon A. Le diamètre des nanoparticules individuelles varie entre 10 et 20 nm. Les structures observées pour l'échantillon B correspondent plutôt à des nanobâtonnets, présentant un diamètre compris entre 10 et 20 nm (identique au diamètre des nanoparticules de l'échantillon A) mais leur longueur varie fortement entre 1  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$  après une période de vieillissement de 14 jours. La morphologie des nanoparticules évolue donc au cours du temps, ce qui indique un mécanisme de croissance impliquant plusieurs étapes avant que les particules n'atteignent leur forme finale.

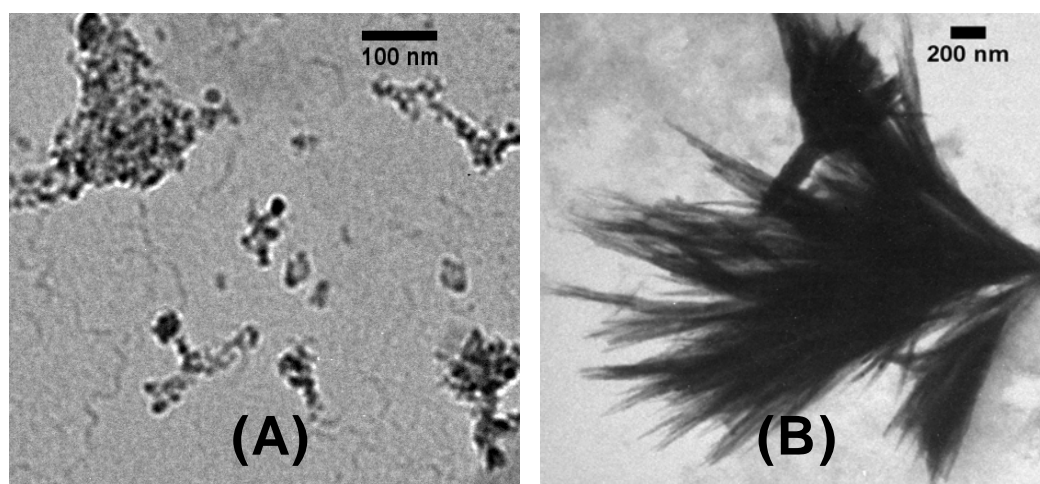


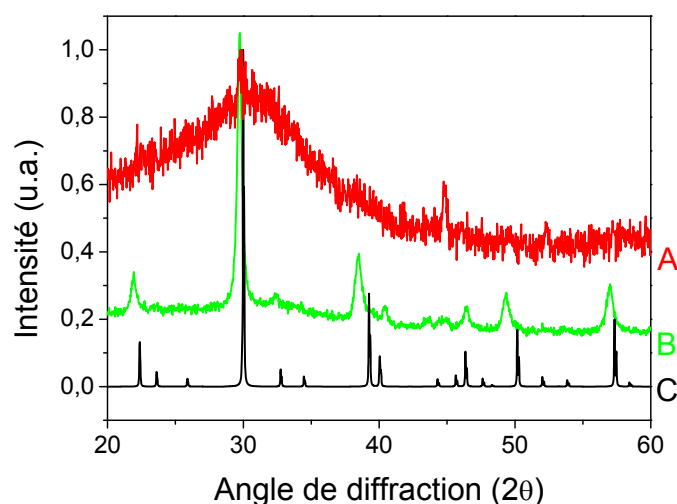
Figure III-7 : Micrographes MET des échantillons A et B de la microémulsion pour  $W=7$ ,  $[\text{Triton}]=0,2\text{M}$ ,  $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]=0,03\text{M}$  et le cyclohexane comme solvant organique

D'après la Figure III-8, les diagrammes de diffraction de rayons X confirment le caractère amorphe des nanoparticules quasi-sphériques de l'échantillon A tandis que les longs nanobâtonnets de l'échantillon B sont bien cristallisés comme le laisse supposer l'évolution temporelle du signal HRS (le léger décalage observé sur la Figure III-8 entre le diagramme de diffraction X expérimental et celui de référence sera discuté plus loin). Nous pouvons donc conclure que les nanoparticules amorphes tendent à s'agglomérer puisqu'une transformation à l'échelle mésoscopique de ces agrégats (en raison des interactions entre les queues des molécules de Triton adsorbées) conduit à la formation des nanobâtonnets cristallins.<sup>113</sup>



L'adsorption des molécules de triton à la surface des particules primaires amorphes peut être liée à des interactions de type hydrogène entre les groupes hydroxyles terminaux des chaînes polaires du Triton et les atomes d'oxygène de la surface des particules. Comme dans le système AOT/isooctane/eau, cette adsorption pourrait alors empêcher la formation de particules primaires sphériques cristallisées. Notre but étant d'obtenir ces nanoparticules sphériques sous forme cristalline, nous avons, par la suite, augmenté la température de synthèse afin de réduire autant que possible les interactions entre les molécules de Triton et les particules amorphes.

Enfin, nous avons remarqué que toutes les micrographies MET des nanopoudres d'iodate de fer synthétisées à température ambiante et centrifugées une fois le plateau HRS atteint ( $t > \tau_p$ ) révèlent toujours la présence de nanobâtonnets de différentes longueurs mais de diamètres homogènes compris entre 10 et 30 nm. L'assemblage entre les différents nanobâtonnets est favorisé par des inter-digitations possibles entre les chaînes de tensioactifs. Ceci est à l'origine de la formation de structures auto-organisées complexes telles que des mésocristaux. Des structures complexes de forme conique et issues d'un seul point de croissance ont déjà été observées<sup>100,113,153</sup> comme celle illustrée sur la Figure III-7B.



**Figure III-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X de nanopoudres après centrifugation de la microémulsion réactive et correspondant aux échantillons A et B. Le diagramme de référence (C) (ICSD #154674) de l'iodate de fer est issu de la référence<sup>34</sup>**

Les mécanismes de croissance et de cristallisation de l'iodate de fer dans le système quaternaire Triton/cyclohexane/hexan-1-ol/eau sont donc similaires à ceux observés dans le

système ternaire AOT/isooctane/eau. Les cinétiques des transformations mésoscopiques dépendent aussi fortement de la composition des microémulsions ainsi que des interactions entre la monocouche de tensioactifs adsorbés et la surface des particules.<sup>113</sup> De plus, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, l'ajout d'un co-tensioactif est connu pour sa capacité à augmenter la flexibilité du film de surfactants en modifiant son *CPP* augmentant ainsi l'échange intermicellaire.<sup>154</sup> Ceci permet d'expliquer aussi le début de cristallisation  $\tau_c$  plus précoce dans ce système quaternaire par comparaison avec la dynamique de croissance observée dans le système ternaire à base d'AOT : à température ambiante, on note au moins un ordre de grandeur de moins dans les valeurs de  $\tau_c$  pour des micelles inverses de taille similaire et un nombre de micelles équivalent (compte tenu du volume d'eau dispersé dans la phase continue organique) entre le système quaternaire Triton/cyclohexane/hexan-1-ol/eau et le système ternaire AOT/isooctane/eau. De plus, la réorganisation interne des agrégats organique-inorganique est également plus rapide dans le système quaternaire à base de Triton, comme on peut le déduire à partir des temps caractéristiques donnés par la différence  $\tau_p - \tau_c$  pour des microémulsions de compositions similaires quand l'AOT est remplacé par le Triton.

### III.4.3. Etude de la synthèse de l'iodate de fer en fonction de la température

Comme nous l'avons mentionné un peu plus haut, nous avons tenté d'augmenter la température de synthèse afin de réduire autant que possible les interactions entre les molécules de Triton et les particules amorphes dans le but d'obtenir des nanoparticules sphériques d'iodate de fer dans leur forme cristallisée. Cependant, le comportement en température des tensioactifs non ioniques de type  $C_mE_n$  diffère de celui des tensioactifs ioniques. En effet, par comparaison avec les tensioactifs ioniques, les tensioactifs non ioniques de type  $C_mE_n$  possèdent une partie hydrophile plus grande que la partie hydrophobe ce qui les rend plus sensibles à une élévation de température comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.<sup>57</sup>

#### III.4.3.1. Point de trouble du Triton X-100

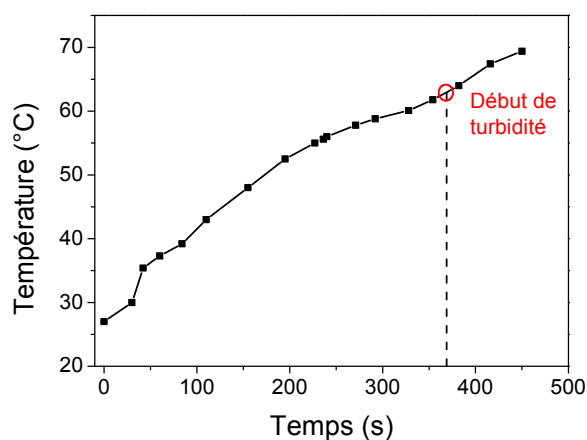
Ainsi, on définit le point de trouble comme la température à partir de laquelle la solution micellaire à base de tensioactifs de type  $C_mE_n$ , devient turbide au cours d'une élévation de température en raison de la déshydratation des chaînes polaires de POE. La déshydratation augmente rapidement à partir de ce point. Cependant, la séparation de phase qui a lieu à partir de cette température est réversible et un retour à température ambiante conduit à la « re-formation » d'une solution micellaire claire et transparente monophasée. La séparation de

phases lors d'une élévation de température est généralement due à une augmentation de la déshydratation des chaînes polaires PEO car l'eau disponible pour les hydrater se raréfie.<sup>139</sup> La température de point de trouble dépend de la structure des chaînes POE.<sup>148</sup>

#### III.4.3.2. Stabilité thermique d'une solution micellaire de Triton à $W=7$

Nous avons étudié l'effet de la température sur une microémulsion à base de Triton et d'eau pure en nous plaçant dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées à température ambiante.

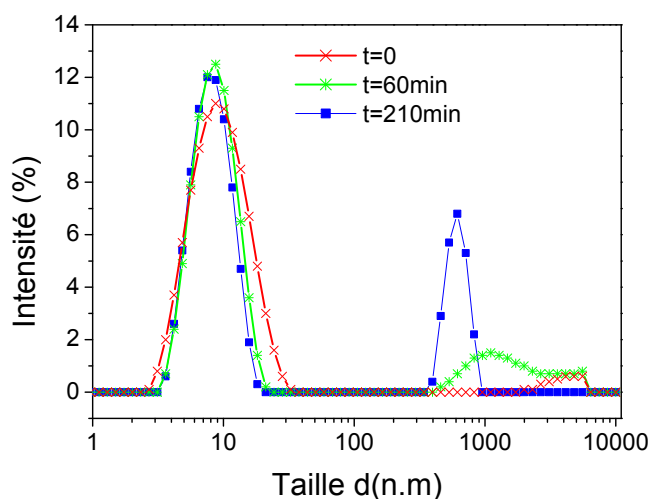
La solution micellaire a donc été préparée initialement à température ambiante et ensuite agitée et chauffée à 80°C à l'aide d'un agitateur magnétique régulé en température. L'évolution de la température en fonction du temps est représentée sur la Figure III-9. La température augmente de façon quasi-linéaire au cours du temps. Avant chauffage, la solution micellaire est transparente et homogène et devient turbide et hétérogène lorsqu'elle atteint la température de ~ 63°C qui constitue le point de trouble pour ce système dans ces conditions expérimentales.



**Figure III-9 : Evolution de la température de la solution micellaire d'eau en fonction du temps. La température qui déclenche la turbidité du système est ~ 63°C (atteinte après un temps de chauffage de ~6 min à 80°C sur l'agitateur chauffant)**

Le système reste turbide si la température de la solution est supérieure au point de trouble. Nous avons aussi remarqué qu'une légère agitation de la solution portée à une température supérieure au point de trouble et ensuite ramenée à température ambiante suffit pour obtenir la reformation d'une solution micellaire transparente et homogène.

Comme on peut l'observer sur la Figure III-10, les mesures DLS faites sur cette solution montrent la présence de micelles de taille hydrodynamique  $\sim 10$  nm à  $t=0$  à température ambiante mais également la présence de grandes structures, donnant un signal de faible intensité, signe d'une très faible concentration. On pourrait peut-être attribuer ce signal à quelques précipités de molécules de tensioactif.



**Figure III-10 : Spectres DLS en intensité mesurés à plusieurs instants pour la solution micellaire d'eau (à  $t=0$ ,  $T=23^{\circ}\text{C}$ , à  $t=60$  min et 210 min,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ )**

La présence de micelles de taille autour de 10 nm demeure même après le passage du point de trouble et on note aussi la présence d'autres structures plus larges comme le montre les courbes sur la Figure III-10.

En conclusion, l'étude montre la présence persistante de micelles de diamètre  $\sim 10$  nm pendant l'évolution de température de  $23^{\circ}\text{C}$  à  $80^{\circ}\text{C}$ . De plus, comme on l'a vu précédemment, les nanoparticules primaires d'iodate de fer sont déjà formées au bout de 5 minutes d'agitation de la solution micellaire contenant les réactifs à température ambiante, donc avant que la solution parvienne au point de trouble, atteint 6 minutes après le début de l'agitation dans notre système expérimental.

#### III.4.3.3. Croissance et cristallisation des nanobâtonnets d'iodate de fer à $80^{\circ}\text{C}$

L'effet de la température de synthèse sur la dynamique de croissance d'une part, la forme et la taille des particules obtenues en fin de processus, d'autre part, a été étudié par des mesures du signal HRS en fonction du temps et par des micrographies MET, respectivement. Une augmentation de la température est connue pour sa tendance à diminuer les forces

d'interaction entre molécules de surfactants et surface des particules donc pour rendre la cristallisation plus rapide.<sup>155</sup> On peut alors s'attendre à la formation de particules cristallisées plus petites. Nous avons donc préparé des microémulsions inverses avec les mêmes compositions des celles préparées à température ambiante<sup>ii</sup> puis nous les avons chauffées directement à 80°C dans le but d'étudier l'effet de la température sur la morphologie finale et la polydispersité des nanobâtonnets de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ . Nous avons vérifié que la température de séparation de phases des microémulsions initiales contenant les réactifs aqueux est semblable à la température de séparation de phases de la microémulsion contenant des quantités similaires d'eau pure avec un point de trouble à  $\sim 63^\circ\text{C}$ . Le mélange des microémulsions initiales se fait à température ambiante et la microémulsion réactive est alors rapidement chauffée à 80°C ( $\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ , cf. Figure III-9). À  $\sim 80^\circ\text{C}$ , l'observation de la solution micellaire indique que la séparation de phase s'est produite. D'après les études décrites précédemment, on sait que des agrégats de nanoparticules sphériques stabilisées par les molécules de Triton comme ceux représentés sur la Figure III-7A sont présents. Cependant, ces particules ne sont pas encore cristallisées comme nous pouvons le remarquer sur la Figure III-11 où aucun signal HRS n'est détecté avant  $\sim 75\text{min}$ . L'allure de la courbe qui représente l'évolution du signal HRS en fonction du temps est similaire à celle observée à température ambiante (Figure III-4) mais le début de cristallisation  $\tau_c$  a lieu beaucoup plus tôt : il passe de  $\sim 3000\text{min}$  à  $\sim 75\text{min}$  quand la température passe de  $25^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$ .

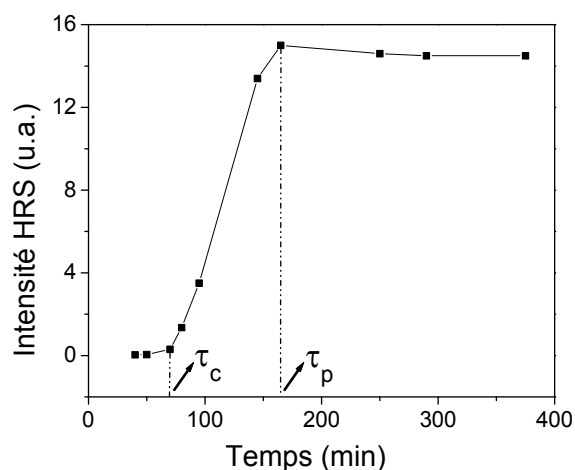
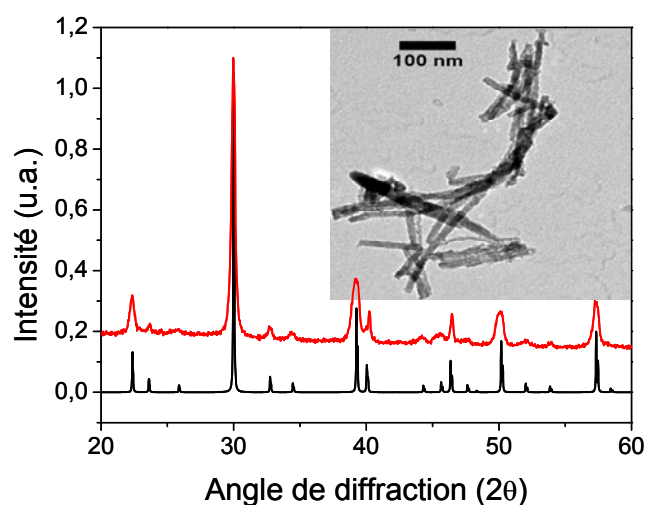


Figure III-11 : Evolution temporelle du signal HRS pour une microémulsion avec  $W=7$ ,  $[\text{Triton}]=0,2\text{M}$ ,  $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]=0,03\text{M}$ . La température de la synthèse est fixée à  $80^\circ\text{C}$

<sup>ii</sup>  $W=7$ ,  $[\text{Triton}]=0,2\text{M}$ ,  $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]=0,03\text{M}$  et le cyclohexane comme solvant organique

La cristallisation est donc plus rapide lorsque la température augmente et le plateau du signal HRS apparaît également plus tôt puisque  $\tau_p$  passe de  $\sim 10000$  min à  $25^\circ\text{C}$  à  $\sim 160$  min à  $80^\circ\text{C}$  (Figure III-11) ce qui attribué à une réorganisation plus rapide au sein des agrégats. Les micrographies MET de la microémulsion réactive centrifugée à  $t > \tau_p$  et les diagrammes de diffraction des rayons X associés montrent la présence de nanobâtonnets cristallins de même diamètres que ceux synthétisés à température ambiante. Par contre, la longueur des nanobâtonnets obtenus à  $80^\circ\text{C}$  est considérablement réduite et varie de 400 nm à 150 nm (Figure III-12).



**Figure III-12 : Diagrammes de diffraction de rayons X de nanopoudres obtenues après centrifugation de la microémulsion réactive avec  $W=7$ ,  $[\text{Triton}]=0,2\text{M}$ ,  $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$  et  $[\text{Fe}^{3+}]=0,03\text{M}$  à une température de la synthèse fixée à  $80^\circ\text{C}$  à  $t > \tau_p$  et la micrographie MET correspondante**

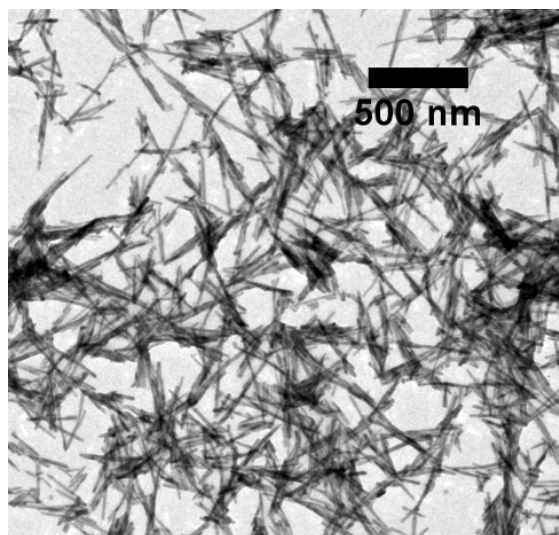
Ainsi, une distribution de taille plus faible pour la longueur des nanobâtonnets cristallins est obtenue à  $80^\circ\text{C}$  tandis que le diamètre obtenu est constant et ne dépend pas de la température de synthèse. Le mécanisme de croissance est donc similaire à celui proposé pour la synthèse à température ambiante. Nous pouvons en conclure que les réarrangements internes aux agrégats de particules primaires amorphes dépendent fortement de la température, ce qui se traduit par la présence de deux morphologies différentes : des paquets de longs nanobâtonnets à  $25^\circ\text{C}$  et des petits nanobâtonnets individuels à  $80^\circ\text{C}$ .

#### III.4.3.4. Synthèse de l'iodate de fer dans des systèmes riches en eau

Le vieillissement de la microémulsion réactive a été également étudié pour savoir si la forme des nanobâtonnets observée au début de plateau pourrait encore évoluer ou non. Comme la

dynamique de formation des nanobâtonnets dépend de la composition globale de la microémulsion réactive et en particulier du rapport W (voir chapitre 2), nous avons volontairement réduit le début de cristallisation à  $\tau_c \sim 35\text{min}$  (d'après l'évolution du signal HRS en fonction du temps) en augmentant le rapport molaire W à 32 tout en gardant constantes les concentrations en réactifs des solutions aqueuses. Pour cette composition, la grande quantité d'eau ajoutée augmente la viscosité de la microémulsion réactive ce qui correspond à la formation de phases cristaux liquides.<sup>146,147</sup> La microémulsion est ensuite rapidement chauffée et agitée en continu pendant 3 jours à 55°C (et non à 80°C pour des conditions de sécurité au laboratoire).

La comparaison entre la Figure III-12 et la Figure III-13 plaide clairement pour un mécanisme de croissance identique pour l'iodate de fer que la synthèse soit effectuée à partir de microémulsions inverses initialement transparentes ou des phases cristaux liquides. On note également qu'il n'existe aucune évolution ni de la longueur et ni du diamètre des nanobâtonnets de  $t=\tau_p$  (Figure III-12) à  $t=3$  jours (Figure III-13). Nous pouvons aussi constater que la forme finale des nanobâtonnets est donc atteinte dès le début du plateau, une fois que l'auto-assemblage des dernières particules amorphes est terminé.



**Figure III-13 : Micrographe MET après une période de vieillissement de 3 jours à 55°C pour une microémulsion avec un temps de début de cristallisation  $\tau_c$  égal à 35min**

#### III.4.4. Discussion

L'augmentation de la température de synthèse réduit le temps de cristallisation ainsi que le temps d'apparition des nanobâtonnets cristallines finales. Pour  $t < \tau_c$ , la formation de

nanoparticules quasi-sphériques amorphes est gouvernée par la nucléation et les étapes de croissance des nuclei formés. Comme on l'a vu dans le chapitre 1, la nucléation est liée à la sursaturation dans la phase aqueuse et la croissance a lieu par réaction chimique sur la surface des particules primaires ou par coalescence entre ces particules. Ces deux mécanismes dépendent de l'échange intermicellaire des réactifs. Comme les concentrations en réactifs et la composition de la microémulsion sont maintenues constantes dans les deux synthèses à  $W=7$  (à température ambiante et à 80°C), la plus faible valeur de  $\tau_c$  mesurée à 80°C suggère que la température favorise la vitesse de diffusion et la fréquence de collisions entre les nano-gouttelettes et par la suite la nucléation et la croissance par coalescence des nanoparticules puis finalement la formation des agrégats hybrides de particules primaires. Ces mécanismes, dépendant de la température, contribuent donc à une réduction de  $\tau_c$  lorsque la température de la synthèse augmente. Cependant la taille et la distribution de taille des nanoparticules amorphes ne sont pas affectées par l'augmentation de la température. Ici l'apparition des nanoparticules quasi-sphériques de diamètre 10-20 nm semble être gouvernée uniquement par l'adsorption des molécules de Triton sur la surface de ces dernières. Par contre, il faut noter que ce processus n'est pas général puisque les tailles et formes de particules dépendent de la température pour la synthèse d'autres composés.<sup>153,156</sup>

À  $t=\tau_c$ , les mesures HRS et DLS en fonction du temps, combinées avec les observations MET, ont mis en évidence une transformation à l'échelle mésoscopique dans les agrégats de particules amorphes stabilisés par les molécules de Triton. De telles transformations dépendent fortement de la force d'interaction entre les molécules organiques adsorbées et les particules amorphes ce qui peut conduire à des structures complexes très variées si un contrôle subtil de cette interaction est réalisé, par exemple, par un excès de l'un des réactifs ou par le changement du degré d'hydratation à l'interface organique-inorganique.<sup>100,113,115</sup> Ici, par comparaison entre les mesures du signal HRS en fonction du temps, nous avons observé que la cinétique de cristallisation, i.e. le réarrangement dans les agrégats, à température ambiante (entre  $\tau_p$  and  $\tau_c$ ), est plus rapide dans les microémulsions à base de Triton que dans celles à base d'AOT pour des compositions identiques. Cela pourrait être dû à une force d'interaction plus faible des molécules de Triton avec la surface des particules amorphes en raison du caractère non ionique de ce surfactant.

Par ailleurs, la température est un autre paramètre clé.<sup>155</sup> La force d'interaction entre les surfactants et la surface inorganique diminue lorsque la température augmente, ce qui peut

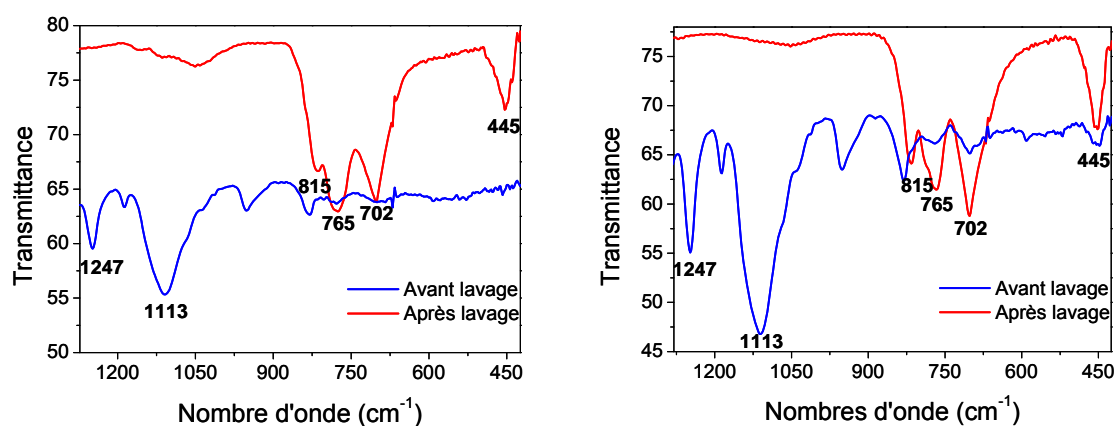


conduire à une réorganisation et un réarrangement plus faciles dans les agrégats hybrides. À 80°C où la température dépasse le point de trouble, la microémulsion réactive est turbide en raison de la séparation de phase. Dans ce cas, les réarrangements responsables de la cristallisation sont alors plus rapides qu'à température ambiante pour des microémulsions de même composition et avec les mêmes concentrations en réactifs (Figure III-4 et Figure III-11). Le délai entre les temps caractéristiques  $\tau_c$  et  $\tau_p$  est en effet considérablement diminué : il passe de  $\sim 7000$  min à température ambiante à  $\sim 85$  min à 80°C.

### III.5. Influence des tensioactifs et de la température de synthèse sur les paramètres de maille de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$

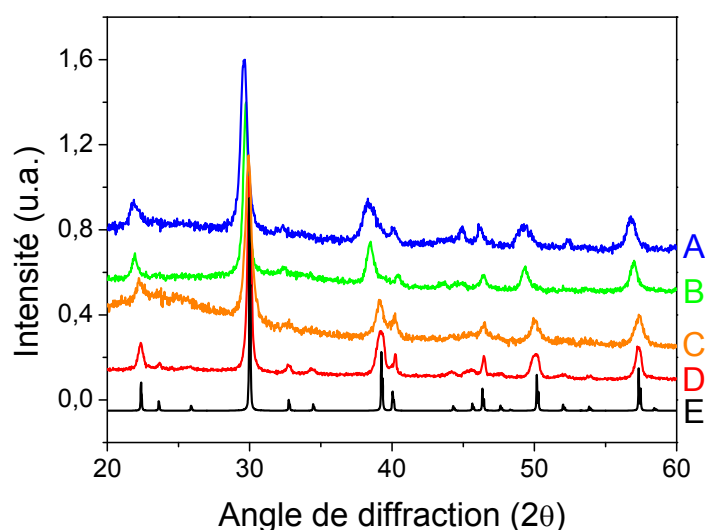
Les petits décalages observés dans les diagrammes de diffraction des rayons X par rapport au spectre de référence ne peuvent pas être attribués à la présence des ions  $\text{Na}^+$  comme il a été suggéré pour les synthèses dans le système ternaire AOT/isooctane/eau. Le Triton ne possédant pas de contre-ions comme l'AOT, l'absence de sodium est confirmée par titrage (un taux de présence massique  $< 0.7\%$  a été mesuré). Cependant, comme on peut le voir sur les Figure III-8 et Figure III-12, de petits décalages sont relevés (après étalonnage du diffractomètre) entre les pics de diffractions pour les paquets de nanobâtonnets et pour les nanobâtonnets individuels, respectivement. Ces observations nous ont conduits à affiner les paramètres de la maille cristalline des nano-poudres obtenues à ces différentes températures par une méthode des moindres carrés implémentée dans le logiciel U-Fit. Pour les deux échantillons, le paramètre  $c$  de la maille hexagonale ne montre presque pas d'évolution : le paramètre  $c$  est affiné à  $5.184(5) \text{ \AA}$  et  $5.207(7) \text{ \AA}$  pour les synthèses à température ambiante et à 80°C, respectivement. Ces valeurs sont en assez bon accord avec celle de  $5.2297(5)$  obtenue pour des nano-poudres synthétisées par co-précipitation en solution aqueuse homogène.<sup>157</sup> Les décalages dans les diagrammes de diffraction sont donc principalement reliés à une modification du paramètre  $a$  de la maille cristalline hexagonale : ce paramètre est affiné à  $9.408(11) \text{ \AA}$  pour la synthèse à température ambiante et à  $9.238(16)$  pour la synthèse à 80°C. Une modification significative du paramètre  $a$  est ainsi observée dans le cas des paquets de longs nanobâtonnets obtenus à température ambiante. Le paramètre  $a$  de référence utilisé dans cette étude est  $9.2318(8) \text{ \AA}$ . Il a été obtenu par un affinement des paramètres de maille réalisé sur des nano-poudres obtenues par co-précipitation dans une solution aqueuse homogène.<sup>157</sup> Les observations MET de ces nanopoudres ont montré une forme d'aiguilles avec des diamètres dans la gamme 20-30 nm<sup>158</sup> ce qui nous permet d'exclure un effet de taille sur le changement du paramètre  $a$  de la maille cristalline. La présence des molécules de Triton

adsorbées peut être proposée comme une deuxième possibilité donnant lieu à cette modification du paramètre  $a$ . Des mesures de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été ainsi réalisées sur les nano-poudres synthétisées à température ambiante et à 80°C. Pour les échantillons lavés à l'éthanol et centrifugés, nous pouvons remarquer sur les courbes représentées sur la Figure III-14 l'absence de pics de vibrations correspondant aux molécules de triton, ce qui montre en particulier l'efficacité de l'éthanol pour éliminer les molécules de surfactants après la synthèse.



**Figure III-14 : Spectres infrarouges (IRTF) avant et après lavage avec l'éthanol pour les nano-poudres synthétisés à température ambiante (gauche) et à 80°C (droite)**

Au contraire, pour les échantillons non lavés à l'éthanol qu'ils soient synthétisés à température ambiante ou à 80°C, les fortes bandes d'absorption mesurées à 1113 et 1247 cm<sup>-1</sup> correspondent aux molécules de Triton alors que les autres bandes obtenues à 454, 702, 765 et 815 cm<sup>-1</sup> ont été déjà observées pour l'iodate de fer.<sup>159</sup> Par rapport aux échantillons lavés, les bandes d'absorption de l'iodate de fer sont moins intenses pour les échantillons non lavés, ce qui peut être dû à la présence d'un grand pourcentage de Triton dans ces derniers. Par ailleurs, nous avons trouvé des rapports d'intensité constants entre les différentes bandes d'absorption et indépendants de la température de la synthèse. Les diagrammes de diffraction des rayons X qui illustrent l'influence de la température de synthèse et de la présence des molécules de Triton adsorbés sont représentés sur la Figure III-15.



**Figure III-15 : Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'influence de l'adsorption des molécules de Triton et de la température de synthèse. (A) et (B): avant et après lavage avec l'éthanol, respectivement. (C) et (D): avant et après lavage avec l'éthanol, respectivement pour une synthèse à 80°C. (E): le diagramme de référence (ICSD#154674) de l'iodate de fer.<sup>34</sup>**

La comparaison entre les différents diagrammes de diffraction des rayons X montre clairement que le changement du paramètre  $a$  de la maille cristalline n'est pas significativement relié à la présence ou à l'absence des molécules de Triton même si nous pouvons remarquer un léger changement entre les diagrammes des poudres lavées et non lavées pour une même température de synthèse. De plus, les mesures IRTF montrent l'absence de résidus de Triton après lavage avec l'éthanol pur : la déformation de la maille suivant  $a$  par comparaison avec le spectre de référence de l'iodate de fer n'est donc pas due à la présence de molécules de triton adsorbés. L'importante modification du paramètre  $a$  qui se traduit par un décalage des diagrammes de diffraction est donc plutôt attribuée à l'effet de la température de synthèse sur la force d'interaction entre les molécules de Triton et la surface des nanobâtonnets cristallines. Cette hypothèse est confirmée par le fait que cette force d'interaction est faible lorsque la température de synthèse est élevée comme mentionné précédemment et qu'on ne relève alors aucune variation significative du paramètre  $a$ .

Cette hypothèse est aussi soutenue par le fait que l'on observe une cinétique de cristallisation plus rapide avec le Triton par comparaison avec l'AOT, en accord avec les affinements des paramètres de maille des nano-poudres synthétisées à 80°C dans le système ternaire AOT/isooctane/eau qui confirment la forte interaction des molécules d'AOT (de nature

ionique) avec la surface des particules amorphes et ensuite avec les nanobâtonnets cristallins. En effet, le paramètre de maille  $a$  est affiné à  $9.342(8) \text{ \AA}$  dans ce système ternaire (pour  $9.238(16) \text{ \AA}$  avec le Triton). La déformation de la maille cristalline qui persiste après lavage est donc beaucoup plus importante dans le cas de l'AOT que du Triton.

### **III.6. Conclusion**

L'iodate de fer  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  a été préparé avec succès par la méthode des microémulsions inverses à base d'un tensioactif non ionique, le Triton dans un système quaternaire Triton/hexan-1-ol/cyclohexane/eau. Une combinaison entre les mesures HRS et DLS en fonction du temps et les études DRX et MET montrent que la formation des nanobâtonnets cristallins peut être attribuée à un mécanisme de cristallisation induite après agrégation des particules primaires amorphes. Nous avons observé que les cinétiques de transformations internes aux agrégats organiques-inorganiques dépendent fortement de la température de synthèse. Nous avons également mis en évidence que cette température de synthèse est un paramètre clé pour contrôler la morphologie des particules finales : des nanobâtonnets courts et individuels sont obtenus plus facilement lorsque l'on augmente la température. En effet, une force d'interaction plus faible à l'interface organique-inorganique permet des réarrangements et des réorganisations plus rapides dans les agrégats de particules primaires ce qui empêche la formation des structures complexes obtenues lors des synthèses à température ambiante. De plus, la comparaison entre les réponses temporelles des signaux HRS observées dans ce système quaternaire et celles observées dans les microémulsions inverses à base d'AOT confirment que ces réarrangements dépendent aussi de la nature du tensioactif. Nous avons aussi montré les influences combinées de la température de synthèse et de la nature du tensioactif sur la maille cristalline par affinements des paramètres de maille. Les différents décalages observés dans les diagrammes de diffraction des rayons X ont ainsi pu être attribués à une déformation persistante de la maille cristalline. Cette déformation n'est pas due à un effet de taille ni de composition mais à une adsorption initiale des molécules de tensioactif (Triton ou AOT) à l'interface organique-inorganique.



**CHAPITRE IV : STABILITE CHIMIQUE DE  
NANOCRISTAUX D'IODATE DE FER EN SOLUTIONS –  
ESSAIS D'ENCAPSULATION PAR LA SILICE SiO<sub>2</sub>**



## IV. STABILITE CHIMIQUE DE NANOCRISTAUX D'IODATE DE FER EN SOLUTIONS – ESSAIS D'ENCAPSULATION PAR LA SILICE $\text{SiO}_2$

### IV.1. Introduction

La synthèse de nanocristaux d'iodate de fer a été réalisée avec succès dans le système ternaire AOT/isooctane/eau puis dans le système quaternaire Triton/cyclohexane/hexan-1-ol/eau. Cependant, pour ces deux systèmes, les interactions entre tensioactifs et particules à l'interface organique-inorganique limitent la cristallisation des nanoparticules primaires sphériques. Seule l'aggrégation de ces particules conduit à une réorganisation interne des agglomérats par des transformations dites à l'échelle mésoscopique, puis à une cristallisation dont la cinétique dépend fortement de la température et de la composition des microémulsions initiales. Si les micelles inverses initiales jouent en partie leur rôle de gabarit ou de *template* pour les particules amorphes primaires, nous avons été contraints de laisser vieillir les microémulsions pour obtenir des particules finales cristallisées de diamètre 20-30 nm mais de longueur très variable pouvant limiter leur utilisation comme agents de contraste. Il est toutefois important de rappeler ici que notre intérêt pour l'iodate de fer est avant tout lié à ses propriétés physiques. Ces propriétés permettent d'envisager une excitation bimodale, à savoir optique et magnétique, pour une imagerie biomédicale basée sur la microscopie multiphotonique ou sur l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

Au début de cette thèse, seul l'iodate de fer permettait d'envisager de telles perspectives. Aujourd'hui, on peut mentionner un autre composé, le ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$ ), qui semble prometteur mais dont la synthèse de particules de taille contrôlée semble tout aussi difficile. Par ailleurs, si nous avons insisté au chapitre 1 sur les propriétés physiques, en particulier optiques non-linéaires et magnétiques de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ , le comportement « chimique » du matériau est tout aussi important à prendre en compte. Cela concerne les éléments chimiques du matériau lui-même, à savoir l'iode, le fer et l'oxygène qui, d'un point de vue cytotoxicité, semblent tout à fait convenir aux biologistes partenaires de cette étude. Par ailleurs, les aspects liés à la fonctionnalisation et l'encapsulation des particules pour un marquage spécifique et la stabilité du matériau dans différents milieux aqueux doivent également être considérés.



Ainsi, afin d'avoir une vue d'ensemble des propriétés physico-chimiques de l'iodate de fer, ce quatrième chapitre aborde ces deux derniers points essentiels et indispensables avant toute utilisation potentielle du matériau dans le domaine de l'imagerie biologique. En particulier, dans les différents milieux de culture de cellules ou de bactéries, les particules ne doivent ni se dissoudre ni s'agglomérer trop rapidement pour éviter tout phénomène de sédimentation. Dans notre cas, bien que la longueur des nanobâtonnets atteigne quelques centaines de nm (ce qui peut être un inconvénient en terme de toxicité), il est tout de même intéressant d'étudier la stabilité des dispersions de ces nano-bâtonnets cristallins dans différents milieux de culture comme ceux que nous a fournis le GAP-Biophotonics de l'université de Genève. Ces premiers tests n'étant pas très significatifs, la stabilité des nanoparticules d'iodate de fer décrites aux chapitres 2 et 3 ont ensuite fait l'objet d'une étude de stabilité plus détaillée en fonction du pH par des mesures de potentiel zêta et de DLS. Cette étude montre que le composé n'est pas stable aux pH physiologiques.

Cette forte limitation nous a immédiatement conduits à envisager une stabilisation des particules après encapsulation par une couche de silice puisque de nombreux articles abordent le sujet pour des synthèses de particules en microémulsions. Dans ce travail, les protocoles de la littérature ont toutefois dus être adaptés puisque les nanoparticules obtenues dans les premiers stades de la réaction sont amorphes et ne présenteraient donc en l'état aucun intérêt pour l'imagerie multiphotonique. La deuxième partie de ce chapitre résume ainsi les différents essais d'encapsulation des nanoparticules d'iodate de fer par une fine couche (de quelques nanomètres) de silice SiO<sub>2</sub> en milieu basique et en milieu acide. Cette encapsulation a pour but de protéger les nanoparticules de l'environnement extérieur et d'améliorer la stabilité chimique de Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Une fois l'encapsulation des nanoparticules amorphes primaires réussie dans la solution colloïdale, la poudre récupérée par centrifugation, pourrait, dans une deuxième étape, subir un traitement thermique de cristallisation approprié.

L'intérêt de la silice pour ces essais d'encapsulation réside dans le fait que sa modification chimique ou sa fonctionnalisation est bien documentée dans la littérature pour, d'une part, augmenter la stabilité des dispersions et, d'autre part, pour envisager un marquage spécifique. Les résultats obtenus jusqu'ici ne sont néanmoins pas très faciles à interpréter mais cette voie de synthèse mérite d'être poursuivie comme on le verra en fin de chapitre.

## IV.2. Stabilité des nanocristaux d'iodate de fer dans différents milieux de culture

Les premiers tests de dispersions de cristaux de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  en milieux de culture ont permis de bien mettre en évidence la nécessité d'encapsuler le matériau. De plus, il n'a pas été nécessaire de mener une étude très détaillée pour observer une faible stabilité des dispersions de cristaux dans un milieu autre que celui utilisé lors de la synthèse, comme nous allons le décrire dans les paragraphes suivants.

### IV.2.1. Tests de stabilité dans le PBS et le DMSO

Les premiers tests ont porté sur deux milieux de culture aqueux standard (le PBS, le DMSO) et une solution tampon à pH 7, dans lesquels les cristaux ont été dispersés par agitation magnétique modérée (1000 tr/min) durant 15 min. La concentration massique a été fixée à 25 mg/ml.

L'étude de stabilité des dispersions ainsi obtenues a simplement consisté à mesurer l'évolution temporelle des signaux HRS diffusés par la solution après arrêt de l'agitation au temps  $t=0$ . D'après la Figure IV-1, le signal HRS décroît rapidement et se stabilise juste au dessus du seuil de détection expérimentale après quelques heures pour la solution de PBS et la solution tampon à pH 7. De plus, pour la solution colloïdale de DMSO, on note un changement de couleur et d'aspect contrairement aux deux autres solutions. Visuellement, les particules décantent plus rapidement que pour les deux autres milieux (d'où la mesure d'un point à  $t=5$  min) et le signal HRS chute aussi fortement mais reste toujours détectable.

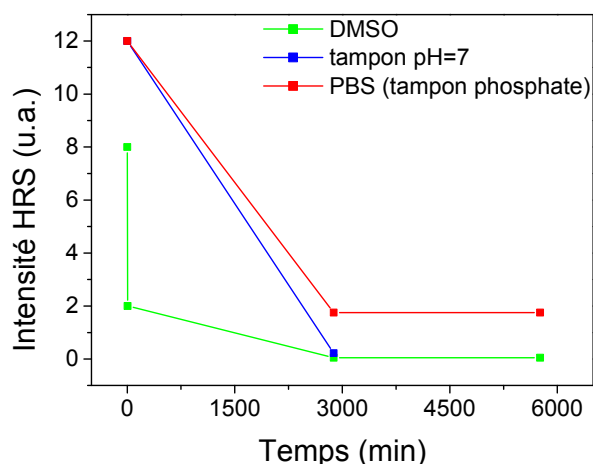


Figure IV-1 : Evolution temporelle du signal HRS dans le surnageant des trois milieux

Compte tenu de la taille des nanocristaux et de la concentration en ions dans ces milieux, la diminution du signal HRS a d'abord été attribuée à un phénomène de sédimentation suite à des attractions électrostatiques des particules en solution. Généralement, les phénomènes de déstabilisation des dispersions (floculation) sont dus à l'agglomération des particules puis à leur sédimentation. Ici, les temps de sédimentation semblent un peu différents d'un milieu à l'autre.

#### IV.2.2. Tests de stabilité dans le HBSS et le sérum

D'autres tests de stabilité ont été réalisés dans le HBSS, le HBSS + rouge de phénol et le HBSS + sérum, des milieux de culture gracieusement fournis par l'équipe du Dr. Marisa Jaconi du département de Pathologie et d'Immunologie de l'Université de Genève. Ces milieux sont particulièrement bien adaptés aux cellules humaines.

Comme précédemment, les dispersions de cristaux d'iodate de fer ont été préparées par agitation magnétique modérée (1000 tr/min) pendant 15 min avec une concentration de 10 mg/ml. Les signaux HRS de ces trois solutions sont négligeables avant l'ajout des nanocristaux ce qui confirme que le signal détecté vient seulement de l'ajout des particules. L'évolution temporelle du signal HRS tracée en Figure IV-2 est similaire à celle observée dans l'expérience précédente bien que le signal de second harmonique diffusé par les surnageants ne s'annule pas complètement après 3000 min. La stabilité du signal optique dans ces milieux de culture semble un peu meilleure, en particulier pour le HBSS + rouge de phénol.

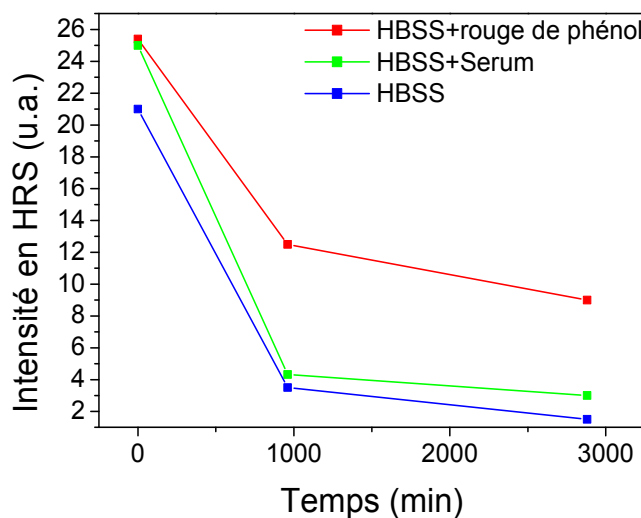


Figure IV-2 : Evolution temporelle du signal HRS dans le surnageant des trois milieux

Cependant, la sédimentation observée n'est pas seule responsable de l'évolution du signal HRS. Ces solutions tampons sont initialement neutres mais leur pH évolue après l'ajout des nanocristaux d'iodate de fer. Le pH mesuré après 15 min d'agitation en présence des particules devient acide, typiquement entre 4 et 5 et la couleur des solutions change. Le pH des solutions augmente ensuite pour se stabiliser à 7 pour le HBSS + Sérum et 6 pour le HBSS et le HBSS + rouge de phénol. Ces changements de pH limitent la possibilité de mise en contact des nanocristaux avec des cellules ou bactéries car les milieux de culture doivent conserver un pH neutre. La stabilité chimique de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  en solution aqueuse a donc fait l'objet d'une étude plus détaillée et résumée dans le paragraphe suivant.

### **IV.3. Etude de la stabilité des dispersions aqueuses d'iodate de fer en fonction du pH**

Plusieurs expériences ont été menées afin d'étudier par Zétamétrie la stabilité des dispersions aqueuses des particules d'iodate de fer synthétisées en microémulsions inverses. Des poudres sèches obtenues après centrifugation des microémulsions mères ont été préalablement dispersées par sonification. Le sonicateur utilisé est un Autotune 750 W (Bioblock Scientific). Les mesures de potentiel Zêta ont ensuite été effectuées avec un Zetasizer de type Nano ZS (Malvern, France) qui évalue la mobilité électrophorétique des particules sous champ électrique. Le principe de fonctionnement de cette technique et le rôle de la sonification sont rappelés ci-dessous.

#### **IV.3.1. Techniques de caractérisation**

##### *IV.3.1.1. Systèmes à ultrasons*

Les systèmes à ultrasons sont utilisés pour améliorer les dispersions de phases de nature différente, par exemple, des particules solides dans une phase liquide. En solution aqueuse, les particules individuelles tendent à s'agglomérer sous l'effet de plusieurs forces d'attraction telles que les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques et les forces magnétiques. Pour homogénéiser une dispersion de particules, des forces opposées aux forces d'attraction doivent être appliquées. Des ultrasons à haute intensité sont capables de séparer les agglomérats de particules solides et de réduire leur taille moyenne après implosion des bulles de cavitation générées par la sonotrode (Figure IV-3).

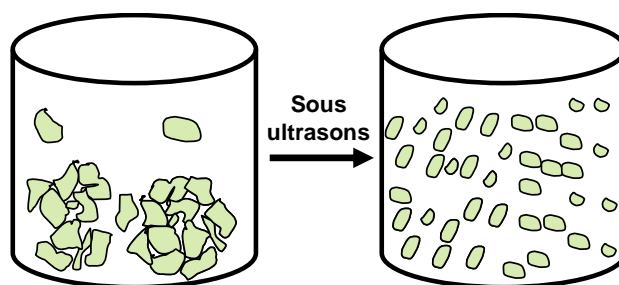


Figure IV-3 : Représentation schématisée de l'effet des ultrasons de forte intensité sur des agglomérats de particules

#### IV.3.1.2. Mesure du Potentiel Zêta (PZ)

Une particule chargée, en solution, attire à sa surface des contre-ions ce qui conduit à la formation d'une couche ionique. Cette couche entourant la particule est en fait divisée en deux sous-couches : si on suppose une particule chargée négativement (Figure IV-4), la première couche interne, appelée couche de Stern, est formée d'ions positifs fortement liés à la surface de la particule. Cette couche attire à son tour une autre couche plus diffuse formée d'anions et de cations moins fortement liés. Dans cette seconde couche, on distingue les ions qui se déplacent avec la particule (ils constituent alors avec la particule une entité stable) des ions qui ne sont pas fixés à la particule. Cette séparation définit une frontière appelée plan de cisaillement ou plan glissant où est mesurée le PZ.

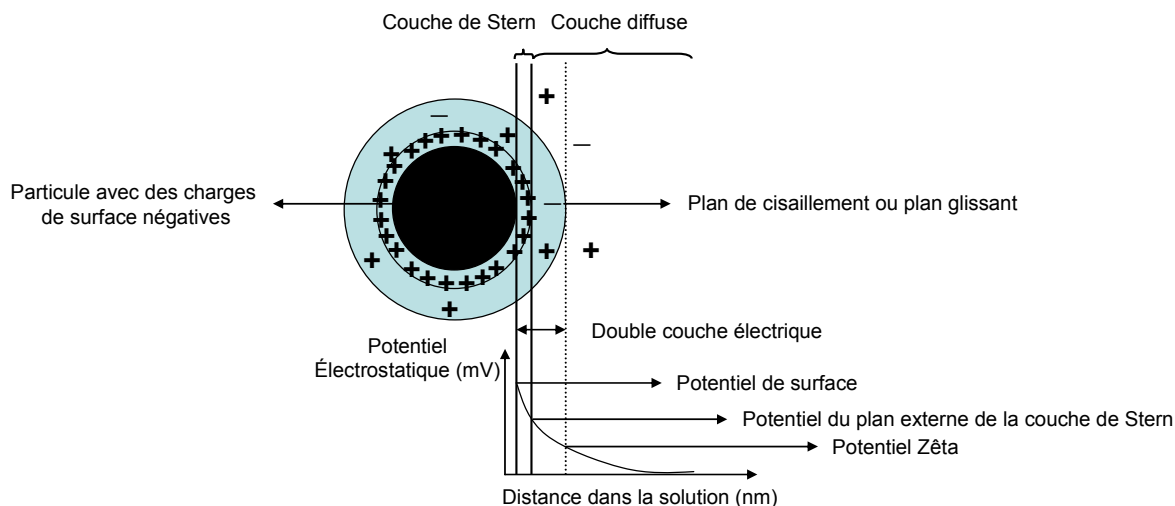


Figure IV-4 : Schéma représentatif d'une particule chargée négativement mise en solution

Le PZ des particules en solution donne une indication indirecte de la stabilité des systèmes colloïdaux. Si les particules présentent une valeur absolue supérieur à 30 mV de PZ, qu'il soit positif ou négatif, ceci traduit des forces de répulsion électrostatique importantes entre ces dernières ce qui limite le phénomène de floculation. Les particules se repoussent et restent

stabilisées en solution. Au contraire, si les particules en suspension présentent une valeur absolue inférieure à 30 mV de PZ, les forces de répulsion entre particules sont de faible intensité. Il y a alors floculation et agglomération des particules puis finalement sédimentation.

En pratique, le pH des solutions est un facteur qui influence fortement le PZ. Ainsi, l'ajout progressif d'un acide dans une dispersion de particules chargées négativement conduit à la neutralisation de ces charges puis à une accumulation de charges positives. Le potentiel zêta sera positif à pH acide et négatif à pH basique. Le point isoélectrique, pour lequel le potentiel zêta est égal à zéro, est défini comme la valeur de pH correspondant à une neutralisation des charges des particules. Les particules sédimentent alors rapidement pour cette valeur de pH.

La mesure de ce PZ consiste à appliquer un champ électrique sur une dispersion de particules (dans un électrolyte) qui se déplacent alors vers les électrodes de charges opposées. La vitesse de déplacement qui dépend de la valeur du PZ est liée à la mobilité électrophorétique par l'équation

$$\mu_E = V / E \quad (IV-1)$$

avec,  $\mu_E$  la mobilité électrophorétique ( $\mu\text{m/s} / \text{V/cm}$ )

$V$  la vitesse de déplacement ( $\mu\text{m/s}$ )

$E$  le champ électrique appliqué ( $\text{V/cm}$ )

La mobilité électrophorétique est reliée au PZ par l'équation de Henry

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon z f(\kappa a)}{3\eta} \quad (IV-2)$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique,  $z$  le potentiel zêta,  $\eta$  la viscosité du milieu et  $f(\kappa a)$  la fonction de Henry.  $\kappa$  représente le paramètre de Debye Huckel et  $a$  le rayon de la particule. Généralement, l'approximation de Smoluchowski  $f(\kappa a) = 1,5$  est utilisée pour les mesures dans des solutions aqueuses polaires alors que l'approximation de Huckel ( $f(\kappa a) = 1$ ) est utilisée pour des solutions non aqueuses.

Expérimentalement, la vitesse de déplacement des particules en solution est déterminée par une expérience d'électrophorèse capillaire qui utilise la technique du “*Laser Doppler Velocimetry (LDV)*”. Cette technique est basée sur le principe de l'effet Doppler. Un faisceau

laser de référence et un autre faisceau déphasé forment des franges d'interférences dans la solution de particules. Les particules chargées migrent sous l'effet du champ électrique appliqué vers l'électrode de charge opposée et sont donc alternativement éclairées par les franges d'interférences. L'intensité de la lumière diffusée fluctue proportionnellement à la vitesse de déplacement des particules. Le décalage entre la fréquence de la lumière diffusée par les particules en mouvement et la fréquence du faisceau incident permet de déterminer la mobilité des particules. Ensuite, cette mobilité est convertie en potentiel zêta d'après l'équation de Henry si on connaît la viscosité du milieu continu et en appliquant les approximations de Smoluchowski ou de Huckel. Pour les particules immobiles, la fréquence de la lumière diffusée par les particules est égale à celle du faisceau incident. La fréquence de la lumière émise dépend aussi du signe des particules. La technique de mesure du potentiel zêta est illustrée dans la Figure IV-5.

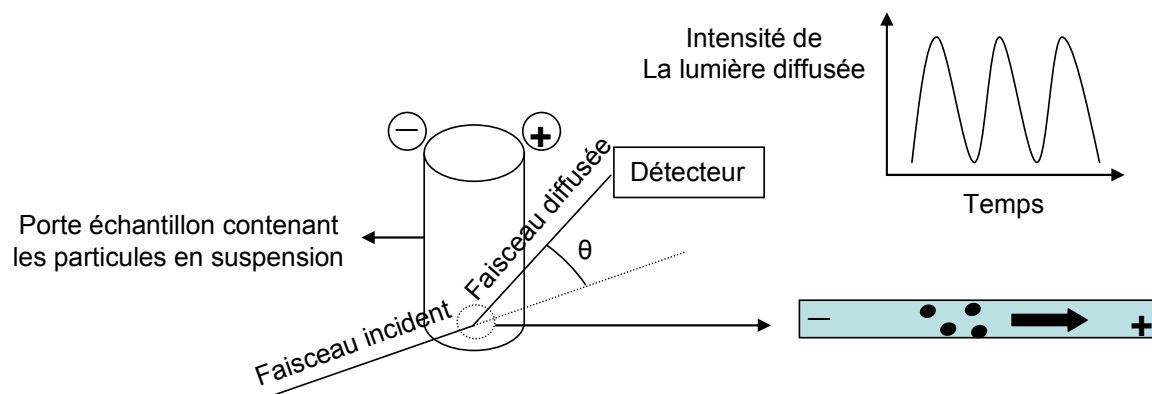


Figure IV-5 : Technique de mesure du potentiel zêta

#### IV.3.2. Protocole expérimental de préparation des dispersions de nanocristaux pour la mesure du potentiel zêta

La mobilité électrophorétique mesurée sera d'autant plus précise qu'elle correspondra à des déplacements de particules individuelles et non à des agglomérats. Pour cela, les solutions aqueuses de nanocristaux sont peu concentrées (25 mg/ml) et dispersées dans un premier temps aux ultrasons afin de réduire la présence des agglomérats. Les ultrasons sont utilisés en mode pulsé (4s ON / 5s OFF) avec une amplitude de 30%. Pendant le traitement de sonification, la dispersion est thermalisée par un bain d'eau glacée pour éviter une élévation trop importante de température. Quelques ml de suspension sont nécessaires pour effectuer ensuite la mesure du potentiel Zeta. Pour des mesures reproductibles, la force ionique du milieu est maintenue constante en utilisant des solutions électrolytiques de NaCl à 10<sup>-3</sup>M.

Pour les mesures en fonction du pH, le pH est ajusté avec des solutions de  $\text{HNO}_3$  et de  $\text{NaOH}$ . La calibration de l'appareil est réalisée avec des suspensions étalons de polystyrène ayant une valeur de potentiel zêta de  $-68 \pm 6$  mV. Nous avons également suivi l'évolution des signaux HRS de ces dispersions en utilisant la même technique et la même configuration expérimentale que celles utilisées dans les chapitres précédents.

#### IV.4. Effet des ultrasons sur les dispersions de nanocristaux

Lors du traitement de sonification par ultrasons, les forces de cavitation sont considérables et peuvent altérer la composition chimique d'un milieu. Nous avons donc voulu vérifier la stabilité du matériau au cours du traitement en préparant deux dispersions aqueuses à 25 mg/ml de nanobâtonnets cristallisés. Ces deux solutions ont été soumises aux ultrasons en mode pulsé pendant 90 s et 600 s, respectivement.

D'après la Figure IV-6, les mesures DLS effectuées sur ces dispersions avant et après sonification montrent que la taille hydrodynamique et la polydispersité des particules diminuent après sonification. En effet, des structures de taille  $\sim 1125$  nm et de polydispersité  $\sim 1$  sont mesurées dans l'échantillon avant sonification. Après 90 s de traitement aux ultrasons, la taille et la polydispersité diminuent respectivement à 344 nm et 0,245 puis à 248 nm et 0,3 pour une durée de 600 s.

Ces dispersions d'iodate de fer préparées dans l'eau désionisée présentent un caractère acide avec un pH de 3,3 avant sonification. Cette valeur diminue un peu après sonification pour atteindre 2,2 et 2,4, respectivement pour des durées de sonification de 90 s et 600 s. La durée de sonification ne semble donc pas avoir d'effet remarquable sur le pH du milieu.

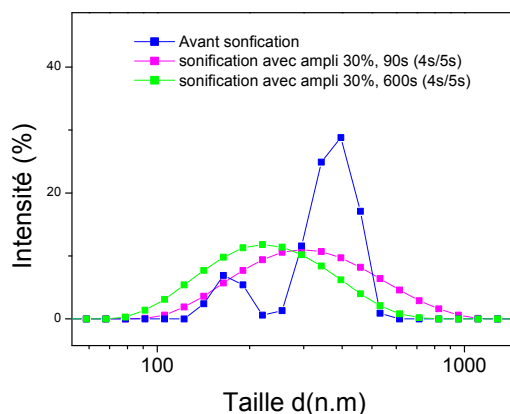


Figure IV-6 : Distribution de taille typique en intensité pour des nanobâtonnets cristallisés de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  avant et après sonification



On observe un comportement différent pour les résultats de mesures HRS qui sont utilisées ici comme un moyen rapide et in-situ de vérifier la cristallinité des particules en suspension. Ainsi, un signal important est observé pour les dispersions avant sonification. Ce signal reste constant après 90 s de traitement mais s'annule après 600 s de traitement. Par conséquent, si la durée du traitement affecte peu la distribution de taille (Figure IV-6) ainsi que les valeurs de potentiel zêta mesurées à 22 mV dans les deux cas, la cristallinité des particules est, en revanche, altérée et les charges de surface sont insuffisantes pour stabiliser les dispersions. Visuellement, les particules flocculent et sédimentent rapidement.

#### **IV.5. Etude des dispersions aqueuses d'iodate de fer en fonction du pH**

Cette étude a été menée dans le but de trouver des conditions expérimentales permettant de stabiliser le matériau par des répulsions électrostatiques en modifiant les charges électriques de surface de particules qu'elles soient amorphes ou cristallisées. Pour cela, deux microémulsions mères ont été centrifugées après différents temps de réaction. La première dispersion contient des particules sous forme de nanobâtonnets cristallisés obtenus à la fin du processus de cristallisation (échantillon D de la Figure II-12). La deuxième contient essentiellement des nanoparticules amorphes (échantillon C de la Figure II-12) obtenues juste avant la détection d'un fort signal HRS comme discuté aux chapitres 2 et 3.

Pour les deux types de poudre, la procédure suivie pour la dispersion est la même et se déroule selon les étapes suivantes :

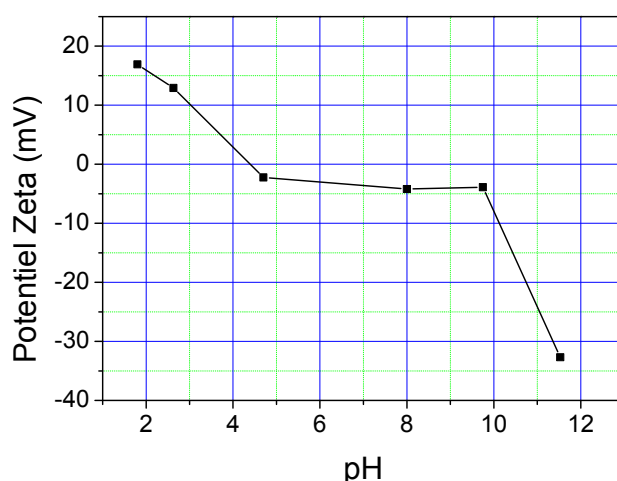
- 1- Une solution mère est préparée avec une concentration massique de 4 mg/ml avec  $[\text{NaCl}]=0,001\text{M}$
- 2- Des solutions de NaCl à 0,001M à différents pH sont préparées en ajustant leur pH avec  $\text{HNO}_3$  ou NaOH à 0,02M
- 3- Les différents échantillons de concentration 0,36 mg/ml sont ensuite préparés en diluant 2ml de la solution mère dans 20 ml des solutions de NaCl.
- 4- Ces échantillons sont ensuite passés aux ultrasons dans un bain à  $0^\circ\text{C}$  pendant 60 s en mode pulsé (4s ON /5s OFF) et avec une amplitude de 30%. Les valeurs de potentiel zêta retenues correspondent à la moyenne de trois mesures successives par échantillon.

##### **IV.5.1. Stabilité des dispersions de nanobâtonnets cristallisés**

Les mesures de potentiel zêta en fonction du pH pour des nanobâtonnets cristallisés de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  en solution aqueuse sont illustrées dans la Figure IV-7. La dispersion a initialement

un pH de 2,6. La charge de surface des particules change en fonction du pH car le PZ décroît rapidement pour une variation de pH entre 1,9 et 11,5. Le point isoélectrique des particules correspond à un pH de 4,4. À ce point, le PZ est nul et le système colloïdal sédimente rapidement.

Pour les pH très acides autour de 2, le PZ se situe à environ +15 mV avant de diminuer régulièrement jusqu'à une valeur de -32,7 mV pour un pH de 11,3. Pour tous les échantillons de PZ compris entre -30 mV et +30 mV, les répulsions électrostatiques sont insuffisantes pour stabiliser les nanocristaux et leur sédimentation sous forme d'agglomérats est effectivement observée directement après le changement de pH. Pour la dispersion à pH 11,3, la stabilité est un peu meilleure mais reste temporaire puisque les nanocristaux sédimentent après quelques heures seulement.



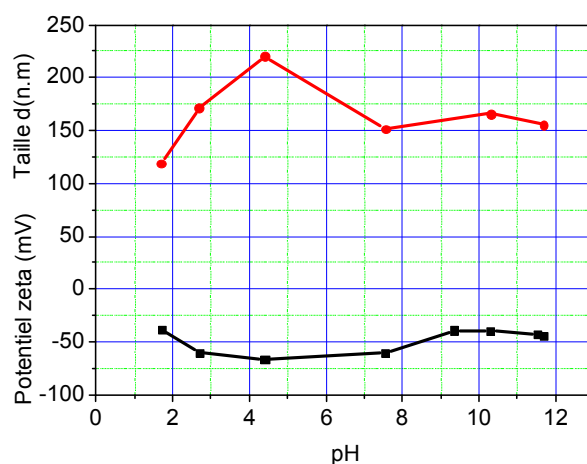
**Figure IV-7 : Variation de potentiel zêta en fonction du pH pour les dispersions de nanobâtonnets cristallisés de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  dans  $\text{NaCl}$  à 0,001M**

Par ailleurs, des changements de couleur et d'aspect sont aussi remarqués pour les agglomérats de particules en fonction du pH du milieu. Les particules sont probablement dissoutes à pH 1,3 car aucun signal n'est détecté ni en HRS ni en DLS. L'aspect et la couleur des agglomérats changent aussi pour les dispersions de pH compris entre 1,8 et 8 (Figure A-5 de l'Annexe D). Outre la stabilité des suspensions, la stabilité chimique du matériau est aussi à prendre en compte. Après agitation des particules sédimentées, le signal HRS décroît rapidement jusqu'à pH 4 puis disparaît complètement. Les dispersions de nanobâtonnets

cristallisés d'iodate de fer ne sont donc pas stables dans un grand domaine de pH, ils réagissent avec l'environnement extérieur.

#### IV.5.2. Stabilité des dispersions de nanoparticules amorphes

Les mesures de potentiel zêta en fonction du pH des dispersions contenant essentiellement des nanoparticules amorphes d'iodate de fer sont illustrées sur la Figure IV-8. Est également représentée la taille hydrodynamique des particules dans le surnageant après trois jours de décantation. Les valeurs de potentiel zêta indiquent la présence de forces électrostatiques suffisantes pour stabiliser les particules en solution. Toutes les valeurs trouvées sont inférieures à -30 mV quelque soit le pH du milieu. Les mesures DLS montrent la présence de petits agglomérats de nanoparticules de taille comprise entre 120 et 220 nm qui restent stables dans le surnageant même après trois jours de décantation.



**Figure IV-8 : Variation de la taille des nanoparticules amorphes après trois jours de décantation et du potentiel zêta en fonction du pH pour des dispersions contenant essentiellement des nanoparticules primaires amorphes d'iodate de fer dans NaCl à 0,001M**

Par comparaison avec l'expérience précédente, les dispersions des nanoparticules amorphes sont beaucoup plus stables. Celles-ci ont tout de même tendance à flocculer après trois jours de décantation puisqu'un voile léger est observé dans le surnageant (Figure A-6 de l'Annexe D). Par la suite, la sédimentation est plus rapide dans les dispersions à pH basique que dans celles à pH acide. On a pu observer également un changement de couleur variable des particules sédimentées.

### **IV.5.3. Conclusion**

Cette étude montre que la stabilité des dispersions des particules d'iodate de fer dépend fortement de l'acidité des solutions. Pour les particules cristallisées, des pH fortement basiques sont nécessaires en termes de répulsions électrostatiques entre particules mais dans ce cas, la disparition du signal HRS ainsi que les changements de couleur des poudres sédimentées confirment que la structure du matériau a évolué. Pour les nanoparticules amorphes, les dispersions sont beaucoup plus stables que celles des nanocristaux. Comme indiqué en introduction de ce chapitre, ces mesures nous ont conduits à envisager une stabilisation chimique des particules par encapsulation, par exemple, par une couche de silice.

## **IV.6. Encapsulation des nanoparticules amorphes en microémulsions par une couche nanométrique de silice**

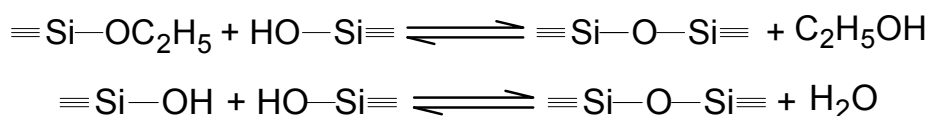
### **IV.6.1. Introduction**

Les nanoparticules sphériques amorphes récupérées en microémulsion inverse par centrifugation du milieu réactionnel avant la détection d'un signal HRS ont montré une stabilité beaucoup plus importante en solution que les nanobâtonnets cristallisés obtenus à la fin du processus de synthèse. Ceci s'explique par leur petite taille de 10-20 nm et des potentiels zêta importants. Malgré tout, leur utilisation est limitée puisqu'elles ont tendance à sédimenter après plusieurs jours et que la composition du matériau est altérée pour des pH supérieurs à 4 donc pour des pH physiologiques. Cela est attribué à une dissociation des particules.<sup>161</sup> L'encapsulation de ces nanoparticules apparaît nécessaire afin de s'affranchir de ces limitations. La littérature montre que l'approche micellaire est compatible avec la synthèse puis l'encapsulation de particules inorganiques par une couche de silice. Cette couche de SiO<sub>2</sub> permet de protéger les particules vis-à-vis de leur environnement externe immédiat. De plus, la silice est biocompatible.<sup>160</sup> Un autre avantage de la silice, après encapsulation, est sa chimie de surface actuellement bien maîtrisée puisque sa fonctionnalisation par des groupes hydroxyles permet, par exemple, de stabiliser les particules par des répulsions stériques.<sup>145</sup> Par la suite nous avons choisi d'encapsuler les nanoparticules amorphes de Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> car leur taille est plus appropriée que celle des nanocristaux pour une utilisation comme sondes en imagerie biologique. Bien évidemment, l'absence de réponse optique non-linéaire pour les particules amorphes nécessitera ensuite une étape de cristallisation pour laquelle un traitement thermique est envisagé.

En 1968, STÖBER et FINK ont décrit une méthode permettant d'obtenir des particules de silice amorphe dans une solution d'alcool.<sup>162</sup> Cette méthode de synthèse est basée sur l'hydrolyse et la polymérisation du tétraéthoxysilane (TEOS) dans l'éthanol, en présence d'eau et d'ammoniac. Ce dernier joue le rôle de catalyseur. Les particules obtenues sont de forme sphérique avec un diamètre compris entre 50 et 200 nm. La réaction d'hydrolyse du TEOS correspond à un mécanisme de substitution nucléophile au cours duquel les groupes hydroxyles réagissent avec l'atome de silicium après départ d'un groupement éthoxyle ce qui conduit à la formation de groupes silanols. Dans l'eau, cette réaction est lente d'où l'ajout d'un catalyseur acide ou basique.<sup>160</sup>



Cette réaction est suivie immédiatement par une réaction de condensation due à une attaque nucléophile des groupes hydroxyles sur l'atome de silicium des silanols intermédiaires. Cette réaction produit soit de l'éthanol "*alcohol condensation*" soit de l'eau "*water condensation*" avec formation des liaisons Si-O-Si.



La réaction globale peut s'écrire :



La synthèse de particules de silice en microémulsions inverses a ensuite été développée avec succès par F. J. Arriagada et K. Osseo-Asare.<sup>163</sup> Concernant l'encapsulation de nanoparticules inorganiques par de la silice pour des synthèses en microémulsion inverse, on peut citer différents matériaux comme CdSe@ZnS de type cœur-coquille<sup>160</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>164</sup>, et de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> avec γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>145</sup> Dans ce procédé, le cœur aqueux des micelles inverses est le siège des réactions d'hydrolyse et de condensation du TEOS. L'eau des cœurs contient également le catalyseur acide ou basique nécessaire à la réaction d'hydrolyse du TEOS.<sup>163,165</sup> Nous nous sommes inspirés de ces travaux pour tenter d'encapsuler les nanoparticules d'iodate de fer en microémulsion inverse. Le tensioactif utilisé pour la préparation des microémulsions inverses est le Triton X-100. L'iodate de fer est comme précédemment formé par la réaction de co-précipitation entre l'acide iodique HIO<sub>3</sub> et le nitrate de fer Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

## IV.6.2. Procédure expérimentale

### IV.6.2.1. Réactifs

Les réactifs utilisés sont l'acide iodique (HIO<sub>3</sub>, A.C.S reagent Grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$ ), le nitrate de fer (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, A.C.S reagent Grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$ ), le Triton X-100 (polyethylene glycol *tert*-octylphenyl ether) (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>9-10</sub>OH, Laboratory grade), le hexan-1-ol (reagent grade avec une pureté = 99%), le cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, A.C.S reagent grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$ ), le tétraéthyl orthosilicate TEOS (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si, GC grade avec une pureté  $\geq 99\%$ ), une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>4</sub>OH) (28% de NH<sub>3</sub> dans l'eau) et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) (1,999M). L'éthanol absolu (Laboratory grade avec une pureté  $\geq 99.5\%$ ) permet de laver les poudres récupérées. Ces produits sont obtenus chez Sigma-aldrich (Lyon-France) et sont utilisés sans aucune purification. L'eau désionisée (Simplicity, Millipore,  $\rho \approx 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) est utilisée pour la préparation de toutes les solutions aqueuses.

### IV.6.2.2. Techniques de caractérisations

Comme précédemment, les poudres obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X (Co-K $\alpha$ , INEL CPS 120 avec un détecteur sensible à la position) et par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée Fourier (IRTF) après centrifugation (centrifugeuse Sigma 2-16) de la microémulsion réactive. La taille hydrodynamique des particules est estimée par diffusion dynamique de la lumière (DLS, Zetasizer Nano-ZS, Malvern instruments). La morphologie des particules récupérées après centrifugation est déterminée par MET (Philips CN200). Pour ces observations, la poudre est préalablement dispersée dans l'éthanol puis une goutte de cette solution est séchée dans les conditions ambiantes sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. La cristallisation en temps réel des particules d'iodate de fer dans les microémulsions a été sondée comme aux chapitres 2 et 3 par la mesure du signal HRS diffusé. Les essais d'encapsulation en microémulsions inverses reportés ci-après ont été menés soit en milieu acide soit en milieu basique.

## IV.6.3. Encapsulation en milieu basique

Deux solutions micellaires d'acide iodique (ME<sub>1</sub>) et de nitrate de fer (ME<sub>2</sub>) à W=7 ont été préparées avec la même procédure que celle détaillée précédemment. Les concentrations des solutions aqueuses de HIO<sub>3</sub> et de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sont fixées à 0,1 et 0,03M, respectivement.

	Triton (ml)	Cyclohexane (ml)	Hexanol (ml)	Réactifs aqueux (ml)
ME <sub>1</sub>	4,5	30	3	1
ME <sub>2</sub>	4,5	30	3	1

**Tableau IV-1: Composition des deux solutions micellaires ME<sub>1</sub> et ME<sub>2</sub>**

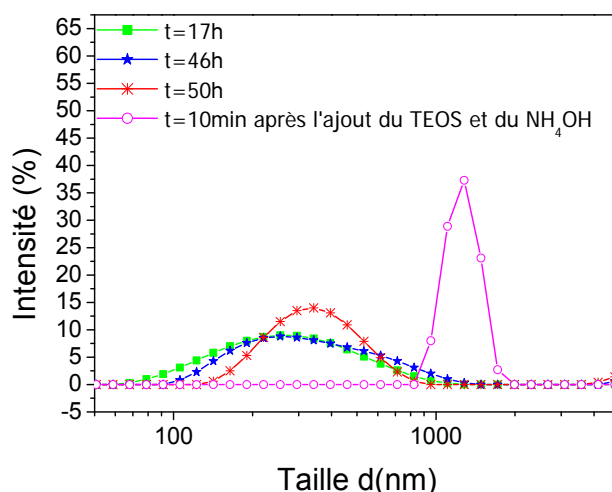
Les deux solutions micellaires ME<sub>1</sub> et ME<sub>2</sub> sont transparentes avant d'être mélangées ce qui indique qu'elles forment des microémulsions inverses stables avec des tailles de micelles nanométriques. Ces deux solutions sont ensuite mélangées à température ambiante et restent sous agitation magnétique pendant 50 h. Cette durée correspond au temps de cristallisation ce qui se traduit visuellement par une petite perte de transparence du mélange réactionnel. On observe alors pour cette microémulsion nommée ME<sub>A</sub>, l'apparition d'un signal HRS. À cet instant, l'ensemble des réactifs ont réagi et la microémulsion contient des nanoparticules essentiellement amorphes et parties agglomérées qui se sont formées 5 min après le mélange initial (voir chapitre 3).

Ensuite, 80 µl d'une solution d'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>4</sub>OH) et 60 µl de TEOS sont successivement ajoutés à la microémulsion réactive. Cet ajout aurait pu se faire avant la détection des premières particules cristallisées mais nous avons préféré attendre de sorte que d'éventuels résidus de réactifs ne perturbent pas les réactions d'hydrolyse et de condensation du TEOS. Nous pensions également que les agglomérats de particules amorphes seraient facilement re-dispersés.

Après ajout de NH<sub>4</sub>OH, l'aspect et la couleur de la microémulsion réactive changent et le signal HRS disparaît. Le mélange est alors laissé sous agitation magnétique modérée pendant 63 h. Pendant ce temps, le signal HRS augmente de nouveau fortement. Lorsque le signal est constant, les particules sont récupérées par centrifugation de la microémulsion réactive. La poudres ainsi obtenues sont ensuite lavées plusieurs fois à l'éthanol puis séchées aux conditions ambiantes.

D'après la Figure IV-9, les mesures DLS en fonction du temps montrent l'évolution de la taille hydrodynamique des agglomérats de particules en microémulsion inverse. Avant l'ajout du TEOS et du NH<sub>4</sub>OH, la taille évolue et on note la présence de structures de ~ 340 nm après 50 h. Dix minutes après l'ajout, une forte augmentation de taille est remarquée ce qui indique que les agglomérats de particules primaires amorphes ne sont pas re-dispersés. Les tailles importantes observées sont toutefois à considérer avec précaution car la technique DLS donne

de bonnes indications dans le cas de solutions diluées mais l'interprétation devient plus compliquée pour des solutions concentrées à cause des possibles interactions entre particules.<sup>166</sup> Par exemple, l'imagerie TEM de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  encapsulées par la silice réalisée dans le groupe de F. Grasset et al.<sup>164</sup> révèle des nanoparticules de taille comprise entre 30 et 80 nm alors que les mesures DLS montrent une taille moyenne de 140 nm.<sup>164</sup>



**Figure IV-9 : Une séquence typique de spectres DLS en intensité à t=17 h, 46 h et 50 h après mélange des microémulsions initiales puis à t=10 min après l'ajout du TEOS et du  $\text{NH}_4\text{OH}$**

La Figure IV-10 montre les mesures par spectroscopie infrarouge (IRTF) de la poudre récupérée en fin de synthèse. On peut noter l'absence de pics correspondant à des vibrations du TEOS et du Triton. Comme discuté au chapitre 3, le lavage à l'éthanol est efficace pour se débarrasser des tensioactifs et des éventuels réactifs encore présents. On remarque par contre des pics à  $1152,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1090 \text{ cm}^{-1}$  et  $953,8 \text{ cm}^{-1}$  qui confirment la présence de groupes siloxanes et silanols. En effet, d'après la littérature, les liaisons siloxanes  $\text{Si-O-Si}$  ont des vibrations à  $1150 \text{ cm}^{-1}$ <sup>167</sup> et  $1090 \text{ cm}^{-1}$ <sup>168</sup> alors que les liaisons silanols  $\text{Si-OH}$  résultant de l'hydrolyse du TEOS ont des vibrations à  $940$  et  $950 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement.<sup>167,169</sup>



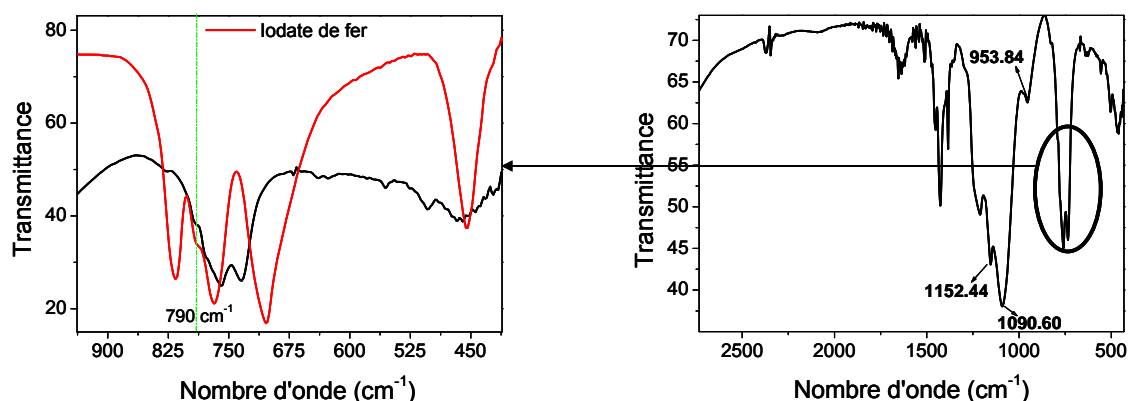
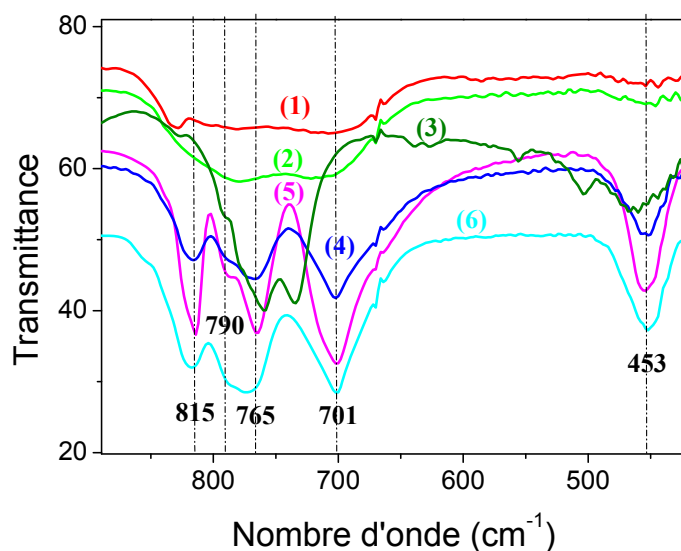


Figure IV-10 : Spectres infrarouges de la poudre issue de ME<sub>A</sub> (droite) et une comparaison à un spectre de référence de Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (gauche) dans la gamme 800 – 900 cm<sup>-1</sup>

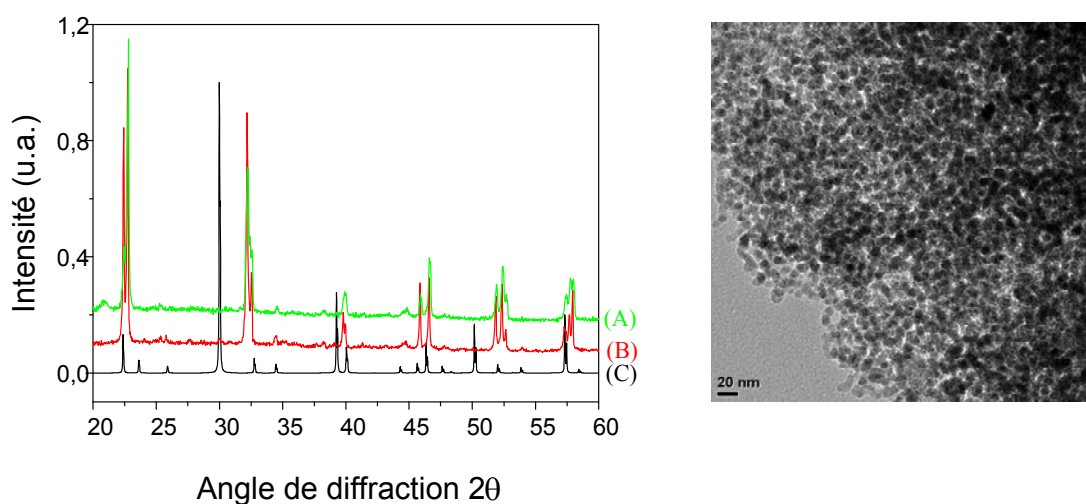
Par ailleurs, si les réactions d'hydrolyse et de condensation se sont bien déroulées, on devrait obtenir des nanoparticules de Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> encapsulées par une fine couche de SiO<sub>2</sub> donc on devrait observer la présence de vibrations IR correspondant à l'iodate de fer. Une comparaison du spectre mesuré à un spectre de référence d'une poudre d'iodate de fer cristallisée obtenue par synthèse hydrothermale est tracée (Figure IV-10). Le spectre de la poudre issue de ME<sub>A</sub> présente deux pics à environ 750 cm<sup>-1</sup>, légèrement décalés par rapport au spectre de référence. Seule la vibration caractéristique du groupe IO<sub>3</sub><sup>-</sup> à 790 cm<sup>-1</sup> est commune aux 2 spectres.

Afin d'interpréter ces différences, une comparaison des spectres IR de particules amorphes et de particules cristallisées obtenues par différentes méthodes est illustrée sur la Figure IV-11. Il en ressort que les particules cristallisées obtenues par synthèse hydrothermale et à partir de microémulsions à base d'AOT ou de Triton ont des pics intenses et mieux définis que les particules amorphes récupérées en début de synthèse dans les microémulsions à base de Triton ou d'AOT. Le degré de cristallinité des particules affecte la position et l'intensité des pics d'absorption. D'après M. Ristic et al., la taille et la forme des particules de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que leur degré de cristallisation a aussi une influence sur les spectres IR correspondants.<sup>159</sup> On note en plus ici des petits décalages peu significatifs (inférieurs à 2 cm<sup>-1</sup>) entre les spectres des poudres obtenues par les différentes méthodes de synthèses et le spectre IR de l'iodate de fer déjà publié.<sup>159</sup> Pour conclure cette étude comparative, il semble difficile de confirmer à ce stade la présence de particules d'iodate de fer dans l'échantillon ME<sub>A</sub>.



**Figure IV-11 : Comparaison des spectres IR de Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pour : (1) et (2), des nanoparticules primaires amorphes obtenues à partir d'une ME à base de Triton et d'AOT, respectivement (3) la poudre issue de ME<sub>A</sub>, (4) d'une poudre cristallisée obtenue à partir d'une ME à base de Triton, (5) d'une poudre cristallisée obtenue par voie hydrothermale et (6) d'une poudre cristallisée obtenue à partir d'une ME à base d'AOT**

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon ME<sub>A</sub> est représenté sur la Figure IV-12. Si la poudre est bien cristallisée, la structure cristalline ne correspond pas à celle de l'iodate de fer. Les images TEM correspondantes montrent la présence d'agglomérats de nanoparticules sphériques de taille inférieure à 10 nm.



**Figure IV-12 : (A), (B) et (C) : Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres obtenues de ME<sub>A</sub> et ME<sub>B</sub> avec le diagramme de référence (ICSD#154674) de l'iodate de fer, respectivement. Images TEM correspondantes de la poudre issue de ME<sub>A</sub>**

Afin de compléter ces mesures, une autre expérience a été menée mais cette fois avec une concentration plus importante de particules d'iodate de fer cristallisées puisque la microémulsion mère a été centrifugée après détection d'un fort signal HRS. Les poudres sont alors dispersées dans l'eau avec une concentration massique de 1,5 mg/ml. Cette solution sert de phase aqueuse pour préparer une nouvelle microémulsion inverse nommée ME<sub>B</sub> avec des proportions en Triton, hexanol et cyclohexane identiques à l'expérience précédente. Cette microémulsion est ensuite sonifiée en mode pulsé (4s ON/5s OFF) pendant 3 min à une amplitude de 30% ce qui se traduit par une petite chute du signal HRS. 40 µl de NH<sub>4</sub>OH et 30 µl du TEOS sont alors ajoutés au mélange. Suite à l'ajout, le pH de la microémulsion augmente fortement et passe de 4,5 à 8 alors que le signal HRS s'annule. Comme précédemment, le signal HRS de la microémulsion atteint de nouveau une valeur importante après quelques heures d'agitation. Enfin, la microémulsion ME<sub>B</sub> est centrifugée et lavée plusieurs fois à l'éthanol. La poudre ainsi obtenue présente le même diagramme de diffraction des rayons X que la poudre issue de ME<sub>A</sub>. Ceci montre que le taux de cristallisation des particules initiales n'influence pas la nature du composé final.

La faible stabilité des nanocristaux et nanoparticules d'iodate de fer en milieu basique discutée précédemment pourrait expliquer la disparition du signal HRS. Néanmoins, et malgré des recherches intensives dans les bases de données cristallographiques de type ICSD<sup>i</sup>, aucun diagramme de référence ne semble correspondre aux diagrammes de diffraction X des tests d'encapsulation en milieux basique. Les recherches ont porté sur une combinaison (exclusive ou non) portant sur les éléments Fe, I, Si, O et H et méritent d'être poursuivies puisque les particules sont bien adaptées aux critères de taille que nous nous étions fixés et présentent une forte réponse optique non-linéaire

#### IV.6.4. Encapsulation en milieu acide

L'iodate de fer étant instable en milieu basique dans des dispersions de pH basiques, nous avons également réalisé des essais d'encapsulation selon le même procédé mais sans ajout de NH<sub>4</sub>OH. Dans la littérature, la production de particules de silice de taille micrométrique a aussi été réalisée en milieu acide et à température ambiante.<sup>168,169</sup> La réaction d'hydrolyse du TEOS est en effet catalysée en milieu acide.

---

<sup>i</sup> Inorganic Crystal Structure Database

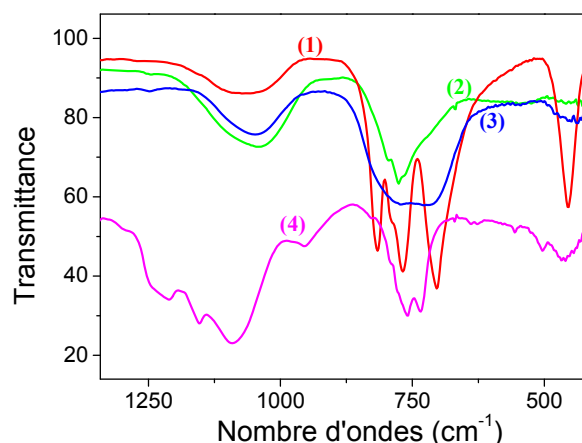
Deux solutions micellaires d'acide iodique ( $\text{ME}_1$ ) et de nitrate de fer ( $\text{ME}_2$ ) à  $W=10$  ont donc été préparées. Les concentrations des solutions aqueuses de  $\text{HIO}_3$  et de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  sont fixées à 0,1 et 0,03M, respectivement.

	Triton (ml)	Cyclohexane (ml)	Hexanol (ml)	Eau ( $\mu\text{l}$ )	Réactifs aqueux (ml)
$\text{ME}_1$	5,3	22,5	5,4	620	1
$\text{ME}_2$	5,3	22,5	5,4	620	1

**Tableau IV-2 : Composition des deux solutions micellaires  $\text{ME}_1$  et  $\text{ME}_2$**

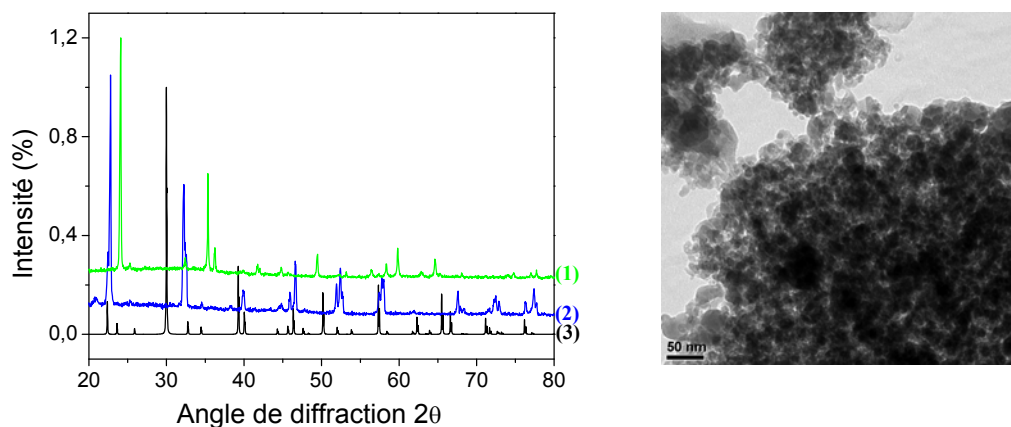
Les deux microémulsions transparentes  $\text{ME}_1$  et  $\text{ME}_2$  sont ensuite mélangées à température ambiante pour donner une microémulsion nommée  $\text{ME}_{\text{amb}}$ . Après 2 min, 40  $\mu\text{l}$  de TEOS sont ajoutés à cette microémulsion réactive et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant  $\sim 40$  h. La microémulsion est acide avec un pH de 4. L'acidité vient de la présence d'acide iodique utilisé comme réactif. Au cours du temps, la microémulsion perd sa transparence et on détecte de nouveau une forte réponse optique non-linéaire. La récupération des particules par centrifugation, leur rinçage à l'éthanol et le séchage aux conditions ambiantes sont réalisés comme précédemment.

Les spectres IR des poudres obtenues pour la microémulsion  $\text{ME}_{\text{amb}}$  montre l'absence de pics d'absorption dans le domaine des vibrations des liaisons silanols et siloxanes résultant de l'hydrolyse et de la condensation du TEOS (Figure IV-13). Toutefois la microémulsion  $\text{ME}_{\text{amb}}$  est restée sous agitation pendant  $\sim 40$  h donc l'absence de ces liaisons est surprenante.



**Figure IV-13 : Comparaison des spectres IR pour (1) des poudres cristallisées obtenues par voie hydrothermale (2) des poudres issues de  $\text{ME}_{\text{amb}}$  en milieu acide (3) des nanoparticules primaires amorphes à partir d'une ME à base de Triton et (4) des poudres issues de  $\text{ME}_A$  en milieu basique**

D'après la Figure IV-14, le diagramme de diffraction la poudre obtenue de  $\text{ME}_{\text{amb}}$  montre la présence d'une structure cristalline qui ne correspond ni à l'iodate de fer cristallisé ni à la structure cristalline de la poudre obtenue en milieu basique. Ceci est en accord avec les différences observées sur les spectres IR de la Figure IV-13 autour de  $750\text{ cm}^{-1}$ . L'image MET montre de nouveau la présence d'agglomérats de nanoparticules.



**Figure IV-14 : Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X pour, (1) : Poudre obtenue de  $\text{ME}_{\text{amb}}$  en milieu acide, (2) : Poudre obtenue de  $\text{ME}_A$  en milieu basique, (3) : Le diagramme (ICSD#154674) de l'iodate de fer de référence. Image MET de la poudre obtenue de  $\text{ME}_{\text{amb}}$  en milieu acide**

Malgré tout, nous n'avons pu identifier la nature du composé dans les bases de données cristallographiques alors que ces poudres ont aussi une forte réponse en HRS.

## IV.7. Conclusion

Ce chapitre avait pour but de tester la stabilité chimique du composé iodate de fer dans différentes solutions aqueuses et en particulier dans les milieux de cultures standard. Les résultats ne sont pas très prometteurs puisque les nanocristaux, pour des concentrations massiques typiques de quelques mg/ml, réagissent et sédimentent rapidement dès que le pH est supérieur à 4. Les tests d'encapsulation et de stabilisation par une couche de silice sont encore en cours d'interprétation mais, là encore, ils semblent confirmer la faible stabilité chimique du composé pour des milieux réactionnels de composition différente du milieu de croissance. Cependant, des nanoparticules de petites tailles et présentant une forte réponse optique non-linéaire ont été obtenues en milieu acide et basique. La composition et la structure cristallographique de ces nanoparticules ont fait l'objet de recherches intensives

dans les bases de données cristallographiques de type ICSD et ICDD<sup>ii</sup> mais sans succès puisqu'aucun diagramme de référence ne semble correspondre aux diagrammes de diffraction X expérimentaux. Les recherches ont été effectuées sur une combinaison (exclusive ou non) portant sur les éléments Fe, I, Si, O et H.

---

<sup>ii</sup> International Center for Diffraction Data



## **CONCLUSION GENERALE**





## CONCLUSION GENERALE

Si l'obtention de nanoparticules de taille contrôlée est de nos jours assez bien maîtrisée pour les métaux, les semi-conducteurs et certains oxydes centro-symétriques, les synthèses de nanocristaux optiquement non-linéaires de structure non-centrosymétrique nécessitent encore un effort expérimental important. Les méthodes physiques de type broyage de cristaux massifs sont fortement limitées si la polydispersité de taille et de forme des particules finales est un critère important. Au laboratoire SYMME, avant ce travail de thèse, les synthèses d'iodate de fer en solutions aqueuses homogènes par co-précipitation d'acide iodique et de nitrate de fer avaient permis d'affiner la structure du matériau et de vérifier la forte réponse optique non-linéaire des poudres ainsi produites. Cependant, les synthèses par co-précipitation conduisent à des agglomérats de particules de taille peu contrôlées même si l'on change la température et la force ionique du milieu. De plus, ces agglomérats sont difficiles à disperser ce qui limite l'utilisation de ces nanopoudres comme nouveaux agents de contraste exogènes pour l'imagerie biologique.

Les objectifs de ce travail étaient donc de développer une nouvelle méthode d'élaboration adaptée à l'iodate de fer. Les synthèses par co-précipitation en microémulsions inverses sont alors apparues alors comme une voie prometteuse pour, d'une part, produire des particules de forme sphérique et de diamètre inférieur à 100 nm (avec une distribution de taille la plus faible possible) et, d'autre part, maîtriser davantage la dispersion/stabilisation des nanocristaux en vue d'une fonctionnalisation spécifique ultérieure. Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent la synthèse de nanocristaux d'iodate de fer effectuée après mélange de microémulsions inverses à base de solutions aqueuses d'acide iodique ( $\text{HIO}_3$ ) et de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ). Les deux systèmes micellaires étudiés sont le système ternaire (AOT/alcanes/eau) composé d'un tensioactif anionique et le système quaternaire (Triton X-100/hexan-1-ol/cyclohexane/eau) à base d'un tensioactif non ionique. Dans les deux cas, les particules finales ne sont pas sphériques mais correspondent à des structures unidimensionnelles de type nanobâtonnets de longueur variable et dont la polydispersité dépend fortement des conditions expérimentales.

Ces conditions expérimentales, c'est-à-dire la température et la composition des microémulsions fixée par les concentrations en réactifs, eau et tensioactifs, influencent bien évidemment la stabilité des microémulsions initiales avant et après mélange. La température

influence aussi de manière significative les cinétiques de formation des particules. Une partie importante de ce travail de thèse a consisté à optimiser les cinétiques de cristallisation et comprendre les mécanismes de croissance des nanobâtonnets d'iodate de fer en variant de manière systématique les différents paramètres expérimentaux. D'un point de vue réaction chimique, l'étude cinétique menée par absorption UV-visible dans le système AOT/isooctane/eau à l'instant du mélange des microémulsions initiales révèle une formation lente des molécules produits de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ . Les temps de demi-réaction sont en effet de l'ordre de la seconde. Cette valeur, qui dépend de la composition des microémulsions, est inattendue car elle est trois ordres de grandeur au dessus des temps de demi-réaction observés pour la plupart des réactions de précipitation dans le même système ternaire. Ces dernières suivent une cinétique du second ordre clairement limitée par l'échange micellaire ce qui n'est pas le cas pour notre étude. D'autre part, la nucléation des nanoparticules primaires a lieu aussi avec un retard inattendu. Ceci peut être dû à une solubilité importante de l'iodate de fer ( $6,2 \times 10^{-4} \text{M}$ ) par rapport aux autres composés ioniques étudiés dans la littérature. La formation d'un complexe intermédiaire Fe-AOT et la présence des contre-ions  $\text{Na}^+$  de l'AOT peuvent aussi retarder la réaction de précipitation et la nucléation dans les cœurs aqueux des micelles.

Les mécanismes de croissance et cinétiques de cristallisation des particules d'iodate de fer en microémulsions inverses ont ensuite été étudiés de manière originale en combinant des techniques de caractérisations usuelles (DRX, TEM et DLS) et la diffusion Hyper-Rayleigh. Cette dernière permet de détecter en temps réel l'apparition des premières particules cristallisées dans la microémulsion. Les cinétiques correspondant aux courbes  $\text{HRS}=f(t)$  se divisent en trois domaines et présentent toujours la même allure quelles que soient les conditions expérimentales. On en a déduit que les mécanismes de croissance et de cristallisation des particules finales ne sont pas influencés par les conditions expérimentales. Par contre, le temps caractéristique attribué à l'apparition des premières particules cristallisées ainsi que la pente de la courbe varient fortement. Une augmentation de la température de la microémulsion, du nombre de micelles, du rapport molaire W et de la concentration en réactifs accélère la cinétique et la formation des particules finales cristallisées. Le premier domaine des courbes  $\text{HRS}=f(t)$  est relié à la formation des nanoparticules primaires amorphes de diamètre 10-15 nm qui, ensuite, s'agrègent et correspond à l'absence de réponse HRS (signal non significatif). L'instant exact correspondant à la formation de ces nanoparticules amorphes durant cette étape n'a pas fait l'objet d'une étude systématique. Elles sont en effet difficiles à distinguer des micelles vides dans les distributions en intensité des spectres DLS.

La détection *in-situ* des premières particules cristallisées a ensuite été reliée à la mesure d'un signal HRS significatif. Nous avons observé que ce signal croît progressivement au cours du temps en raison de l'augmentation du volume et de la concentration des particules cristallisées. En maintenant les microémulsions sous agitation, le signal HRS se stabilise ensuite à un plateau. Ce plateau correspond à la fin du processus et les particules finales cristallisées se présentent alors sous forme de nanobâtonnets de diamètre de 10-15 nm et de longueur variable entre 50 nm et 2  $\mu$ m selon les conditions expérimentales.

L'obtention de nanostructures 1-D à partir de micelles initiales sphériques de diamètre  $\sim 8$  nm indique que ces dernières influencent peu la taille et la forme des particules finales même si leur contribution en termes de gabarit pour les nanoparticules primaires amorphes est hautement probable. L'hypothèse la plus raisonnable, suggérée comme mécanisme général de croissance et de cristallisation dans la littérature pour de telles transformations, se résume par le fait que les nanoparticules primaires obtenues sont amorphes en raison d'une forte interaction avec les têtes chargées de l'AOT. Ces nanoparticules stabilisées par un film de tensioactifs forment ensuite des agglomérats qui tendent à se réorganiser suite à des interactions répulsives entre chaînes pendantes de l'AOT. Cette réorganisation conduit à une diminution des interactions organiques-inorganiques et à une cristallisation unidimensionnelle. Une flexibilité plus importante du film de tensioactifs à l'extrémité des nanobâtonnets par rapport aux faces parallèles à l'axe de croissance est très probablement responsable de la formation de ces nanostructures 1-D.

Au chapitre 3, le remplacement d'un tensioactif anionique, l'AOT, par un tensioactif non-ionique, le Triton, avait pour but de diminuer ces interactions à l'interface organique-inorganique. Pour le système quaternaire Triton X-100/hexan-1-ol/cyclohexane/eau, cela a permis, pour une taille et un nombre de micelles équivalents au cas de l'AOT, d'accélérer la cinétique de nucléation, croissance et cristallisation des particules finales même si le mécanisme est identique à celui décrit précédemment. Les courbes  $HRS=f(t)$  présentent toujours la même allure. En effet, des nanoparticules primaires amorphes de 10-20 nm et des nanobâtonnets de morphologie différente selon la température de la microémulsion ont été obtenus dans la première et la dernière phase du processus, respectivement. En dépit des limitations attribuées au système ternaire (AOT/alcanes/eau), une augmentation de la flexibilité du film de triton favorise donc seulement une nucléation et une cristallisation plus rapides. Ainsi, les mesures DLS montrent qu'à température ambiante les nanoparticules

primaires sont formées au bout de 5 min dans le système (Triton X-100/hexan-1-ol/cyclohexane/eau) alors qu'il faut attendre au moins 2 h avec le système avec (AOT/isooctane/eau). Par la suite, le délai d'apparition des premières particules cristallisées après le mélange initial et la durée des réorganisations internes aux agrégats organique-inorganique (qui correspond à l'augmentation du signal  $HRS=f(t)$  dans le deuxième domaine) sont plus courts pour des conditions similaires au système ternaire avec l'AOT.

Par ailleurs et comme on l'a vu précédemment, la température influence fortement les cinétiques de croissance et de cristallisation. L'effet de la température sur les forces d'interaction à l'interface organique-inorganique des particules primaires a été particulièrement étudié dans le système (Triton X-100/hexan-1-ol/cyclohexane/eau) dans le but de diminuer ces interactions, favoriser une cristallisation rapide et ainsi obtenir des tailles de particules les plus petites possibles. Selon la température de la microémulsion réactive, des morphologies très différentes ont effectivement pu être observées : à 25°C, des paquets de nanofils de longueurs comprises entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  et, à 80°C, des nanobâtonnets individuels moins polydispersés avec des longueurs comprises entre 150 et 400 nm. Le diamètre des nanobâtonnets et des nanofils obtenus se situe toujours entre 10 et 30 nm. L'effet de la température a aussi été démontré à l'interface organique-inorganique par un affinement des paramètres de maille de la structure cristalline hexagonale de l'iodate de fer. Une déformation persistante a été reliée aux conditions expérimentales et à la force d'interaction du film de tensioactif adsorbé sur la surface des nanoparticules primaires et des particules en cours de croissance. Alors qu'il n'y a pas ou peu de déformation de la maille hexagonale suivant l'axe de croissance (axe  $c$ ), le paramètre de maille  $a$  varie fortement à température ambiante et en fonction du tensioactif (interaction plus forte pour l'AOT que le Triton) mais très peu à 80°C dans le cas du triton (faible interaction) par rapport au paramètre  $a$  mesuré sur des poudres obtenues par précipitation « simple ».

Le dernier chapitre de ce manuscrit semble moins convaincant que les précédents puisqu'il met en évidence la faible stabilité chimique du matériau aux pH physiologiques et que les tests d'encapsulation ne sont qu'en partie interprétés. Nous pensons une fois de plus que les forces d'interactions à l'interface organique-inorganique entre particules primaires amorphes et film de tensioactifs empêchent la cristallisation et l'enrobage des particules par une fine couche de silice. Cette étude mérite tout de même d'être approfondie puisque des nanoparticules de petite taille présentant une forte réponse optique non-linéaire ont été

obtenues. La composition et la structure cristallographique des nanoparticules ont fait l'objet de recherches intensives dans les bases de données cristallographiques de type ICSD mais sans succès puisqu'aucun diagramme de référence ne semble correspondre aux diagrammes de diffraction X correspondant aux tests d'encapsulation en milieux basique ou acide.

Les résultats présentés aux chapitres 2, 3 et 4 montrent donc que l'adsorption des molécules d'AOT et de Triton sur la surface des particules primaires rend difficile la cristallisation puis la fonctionnalisation et finalement l'enrobage de ces particules. Nous avons souligné que ces fortes interactions organiques-inorganiques sont à l'origine des mécanismes de croissance d'autres oxydes tels que  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{CaSO}_4$ . Une poursuite logique de ce travail serait de diminuer ces interactions et deux voies semblent envisageables. La première consiste à introduire les réactifs en proportions non stœchiométriques. Un excès d'ions positifs pourrait augmenter ces interactions alors qu'un excès d'ions négatifs pourrait éviter une trop forte adsorption des molécules d'AOT sur la surface des particules primaires. Augmenter ici la quantité d'ions  $\text{IO}_3^-$  par rapport aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  peut certainement favoriser la cristallisation des particules primaires. La non-stœchiométrie peut aussi être couplée à des stratégies de mélanges particulières comme illustré récemment avec le sulfate de baryum dans le système ternaire MarlipalO13-40/cyclohexane/eau pour lequel des nanoparticules sphériques et des plaquettes rectangulaires et hexagonales, toutes inférieures à 60 nm, ont pu être obtenues. La deuxième voie pour réduire ces interactions à l'interface est l'ajout de molécules organiques courtes de type PEG400 qui pourraient aussi réduire ces interactions.

Enfin, nos efforts expérimentaux ne semblent pas vains si l'on considère le nombre croissant d'articles parus ces trois dernières années consacrés aux nanoparticules optiquement non-linéaires. Hormis l'iodate de fer, qui, rappelons-le, peut servir comme agent de contraste en microscopie multiphotonique et en IRM, les autres matériaux non-magnétiques concernés sont  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ , KTP,  $\text{KnBO}_3$  et  $\text{ZnO}$ . Les réponses optiques non-linéaires de ces nanocristaux dépendent, en microscopie optique à deux photons, de leur orientation dans l'espace et de manière quadratique de leur volume individuel. Notre groupe a aussi récemment démontré l'absence de taille sur les effets optiques non linéaire par diffusion Hyper-Rayleigh. Les coefficients optiques non-linéaires des matériaux massifs et des nanoparticules de taille moyenne 100 nm étant peu différents d'un matériau à l'autre, il semble donc difficile aujourd'hui de sélectionner le meilleur candidat en termes d'agent de contraste. Si les propriétés optiques non-linéaires intrinsèques de ces matériaux ne permettent

pas de choisir un matériau par rapport à un autre, le choix final portera certainement sur les protocoles de synthèse permettant d'obtenir de manière reproductible des nanomatériaux de taille et de forme contrôlées et, bien évidemment, sur la toxicité de ces nanopoudres.

## LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : (a) Principe et (b) niveaux d'énergie virtuels lors du processus de GSH.....	9
Figure I-2 : Représentation géométrique de la propagation des ondes fondamentale et de second harmonique libre et forcée au sein d'un matériau non-linéaire <sup>3</sup> .....	11
Figure I-3 : Structure cristalline de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ .....	17
Figure I-4 : Etudes expérimentales des propriétés magnétiques de l'iodate de fer (pastille de nanopoudre compactés). (a) $M(T)$ , procédure ZFC/FC (Annexe A) sous un champ magnétique faible constant ( $H=10\text{G}$ ), (b) Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué $M(H)$ à température constante ( $T=300\text{K}$ ).....	18
Figure I-5 : Image MET de nanocristaux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ .....	19
Figure I-6 : ZEOCLAVE 50-100 mL ( <a href="http://www.autoclave-france.fr/photos/ZEOCLAVE.pdf">http://www.autoclave-france.fr/photos/ZEOCLAVE.pdf</a> ) .....	21
Figure I-7 : Microcristaux d'iodate de fer obtenus par synthèse hydrothermale.....	22
Figure I-8 : Schéma représentatif d'une molécule de tensioactif avec une tête polaire hydrophile soluble dans l'eau et une queue hydrophobe soluble dans l'huile.....	23
Figure I-9 : Exemple de tensioactif cationique avec $R_1$ et $R_2$ : alkyl, aryl, H et X : Cl ou Br.....	24
Figure I-10 : Sels de pyridinium avec R la chaîne aliphatique et X correspondant à $\text{Br}^-$ , $\text{BF}_4^-$ , $\text{PF}_6^-$ , ... ..	24
Figure I-11 : Schéma de la molécule tensioactive anionique de l'AOT (bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate de sodium).....	24
Figure I-12 : Schéma d'une molécule de tensioactif non ionique ou neutre .....	25
Figure I-13 : Schéma de la molécule de Triton X-100 avec $n = 9-10$ .....	25
Figure I-14 : Schéma de molécules tensioactives amphotères : (a) un exemple de dérivé de la bétaine et (b) la lécithine (dérivé de glycérophospholipide) .....	25
Figure I-15 : Couche de tensioactifs adsorbées sur (a) interface air/eau, (b) interface huile/eau .....	26
Figure I-16 : Schéma représentatif de la formation des micelles en fonction de la concentration en tensioactifs .....	27



Figure I-17 : Diagramme de phase typique en fonction de la concentration de surfactants dans l'eau et de la température : (W) Solution aqueuse non micellaire, (L <sub>1</sub> ) Solution micellaire directe, (H <sub>1</sub> ) Hexagonal directe, (V <sub>1</sub> ) Bi-continue cubique directe (L <sub>a</sub> ) Lamellaire, (L <sub>2</sub> ) Solution micellaire inverse, (S) Surfactant solide ; d'après Milton J. Rosen <sup>50</sup> .....	28
Figure I-18 : Schéma représentant le contrôle moléculaire de l'architecture moléculaire organisée, d'après J. Israelchivili <sup>54</sup> .....	29
Figure I-19 : Schéma représentatif des émulsions directes et inverses .....	30
Figure I-20 : Représentations schématiques d'une microémulsion directe o/w (gauche) et d'une microémulsion inverse w/o (droite).....	31
Figure I-21 : Diagramme de phase ternaire isotherme d'un système (tensioactif/huile/eau), adapté de la référence de B. K. Paul et S.P. Moulik <sup>66</sup> .....	33
Figure I-22 : Schéma général représentant la synthèse de nanoparticules en microémulsions inverses .....	34
Figure I-23 : Schéma représentatif d'un dimère après fusion des deux micelles. Il y a inversion de la courbure du film de surfactants à l'interface <sup>69</sup> .....	35
Figure I-24 : Exemple d'une variation de diamètre moyen de nanocristaux de cuivre synthétisés dans des micelles inverses mixtes à base de Na(AOT) et Cu(AOT) <sub>2</sub> (avec [AOT] <sub>totale</sub> =0,1M) en fonction du rapport molaire W. L'agent réducteur est l'hydrazine avec [N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]:[Cu(AOT) <sub>2</sub> ]=3. Le solvant est le cyclohexane (■) et l'isooctane (◆). Le diamètre des micelles inverses d'AOT en fonction est donné aussi (○) ; d'après I. Lisiecki <sup>85</sup> .....	39
Figure I-25 : Images TEM de nanoparticules de cuivre produites dans des "templates" en forme de cylindres interconnectés en présence de différents anions. [NaCl]=[NaBr]=[NaF]=[NaNO <sub>3</sub> ]=10 <sup>-3</sup> M ; d'après M. P. Pileni <sup>92</sup> .....	41
Figure I-26 : Représentations schématiques des mécanismes de croissance par (a) attachement orienté et (b) catalysés par des précurseurs cristallisés ; d'après P. D. Cozzoli <sup>102</sup> .....	44
Figure I-27 : Représentation schématique du mécanisme de croissance par agrégation orientée pour des nanofils de Cu <sub>2</sub> S dans le système (Triton X-100/cyclohexane/eau). Les flèches indiquent l'axe de croissance préférentiel ; d'après Y. Ding <sup>110</sup> .....	45
Figure I-28 : Image TEM de nanofils de BaCO <sub>3</sub> synthétisés dans le système (C <sub>12</sub> E <sub>4</sub> /cyclohexane/eau) après une période de vieillissement de deux jours <sup>108</sup> .....	45

Figure I-29 : Les premiers stades de la formation des fibres de BaSO <sub>4</sub> à température ambiante, avec : (A) des agrégats de nanoparticules après 1h et les réorganisations internes conduisant à la formation de filaments individuels (flèches). (B et C) croissance de ces filaments à partir des nanoparticules encore disponibles (2-3h). (D et E) Interactions entre filaments primaires conduisant aux structures filamenteuses. L'échantillon est préparé en microémulsion et sans agitation à W=10, [NaAOT]:[Ba(AOT) <sub>2</sub> ]=50:1, [Ba <sup>2+</sup> ]:[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]=5:1, [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]=20mM, T=18-22°C. L'échelle est de 50 nm pour chaque image MET ; d'après M. Li et S. Mann <sup>100</sup>	47
Figure I-30 : Mécanisme général de formation de structures fibreuses à partir de nanoparticules primaires amorphes et de nanobâtonnets/nanofils cristallisés	47
Figure II-1 : Structure de la molécule d'AOT	51
Figure II-2 : Forme de la molécule d'AOT ; d'après Pileni <sup>62</sup>	52
Figure II-3 : Diagramme de phase ternaire du système Eau/AOT/Isooctane à 25°C avec L <sub>2</sub> : phase micellaire inverse, L <sub>1</sub> : phase micellaire directe, 2L : émulsion, LC : cristaux liquides (phases lamellaires et hexagonales), L+LC : phase des cristaux liquides en équilibre avec une autre phase aqueuse ; d'après Tamamushi et Watanabe <sup>117</sup>	52
Figure II-4: Structure d'une microémulsion inverse d'après Moulik et Paul <sup>61</sup>	53
Figure II-5 : Mécanisme proposé pour la synthèse de nanoparticules en microémulsion ; d'après Capek <sup>119</sup>	55
Figure II-6 : Spectres d'absorption UV-visible pour 1) une solution aqueuse de Fe <sup>3+</sup> à 0,003M et pour (2-6) des solutions micellaires AOT/isooctane avec W=6 et [AOT]= 0,05M dans le cas 2) d'une solution micellaire d'eau pure, 3) d'une solution micellaire de IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> à 0,1 M, 4) d'une solution micellaire de Fe <sup>3+</sup> à 0,03 M, 5) à t=2 min après le mélange de solutions micellaires de Fe <sup>3+</sup> à 0,03M et d'IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> à 0,1M et 6) à t=2 min après le mélange d'une solution micellaire de Fe <sup>3+</sup> à 0,03M et d'une autre contenant simplement de l'eau pure....	59
Figure II-7 : Evolution temporelle de l'absorbance à λ=350 nm après 1) mélange d'une solution micellaire de Fe <sup>3+</sup> à 0,03M avec une autre contenant de l'eau pure, 2) mélange d'une solution micellaire de Fe <sup>3+</sup> à 0,03M avec une autre de IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> à 0,1M, 3) le même mélange que 2) mais en inversant le sens d'ajout. Les flèches indiquent l'instant t=0 des mélanges. τ <sub>1/2</sub> est le temps de demi-réaction mesuré graphiquement	60
Figure II-8 : Exemple de suivi <i>in-situ</i> de la cristallisation d'iodate de fer pour une microémulsion de composition W=6, [AOT]=0,5M, [IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]=0,3M et [Fe <sup>3+</sup> ]=0,1M. L'heptane est utilisé comme phase continue. La température de la réaction est maintenue à 80°C. Chaque point de cette courbe est obtenu après un moyennage sur 1000 impulsions laser de fréquence de répétition 1 kHz	65

Figure II-9 : Stabilité et fluctuations des signaux HRS en fonction du temps pour (a) différents échantillons, (b) microémulsion réactive avec $W=6$ , $[AOT]=0,2M$ , $[IO_3^-]=0,3M$ , $[Fe^{3+}]=0,1M$ , et $T=60^\circ C$ .....	67
Figure II-10 : Diagrammes de diffraction des rayons X ( $Co, K\alpha$ ) de nanopoudres de $Fe(IO_3)_3$ après centrifugation de la microémulsion mère. (A) et (B) après $t=1200$ et $150$ min respectivement, (C) diagramme de référence (ICSD#154674) de l'iodate de fer .....	71
Figure II-11 : Evolution du signal HRS en fonction du temps pour une microémulsion à $W=6$ , $[AOT]=0,2M$ , $[IO_3^-]=0,3M$ , $[Fe^{3+}]=0,1M$ . L'isooctane est utilisé comme phase continue. La température est maintenue à $80^\circ C$ . En encart, le spectre en longueur d'onde de la lumière diffusée mesurée à $2\omega$ pour le point D .....	72
Figure II-12 : Comparaison des spectres DLS juste avant centrifugation des quatre échantillons A, B, C et D de la Figure II-11. La distribution de taille en intensité des micelles inverses à $t=0$ est indiquée en ligne pointillée. (Encart) : Images MET des échantillons A, B, C et D après centrifugation .....	74
Figure II-13 : Diagramme de diffraction des rayons X ( $Co, K\alpha$ ) des nanopoudres obtenues par centrifugation de la microémulsion mère pour les échantillons A, B, C et D. F représente le diagramme de référence (ICSD#154674) de l'iodate de fer .....	75
Figure II-14 : Effet de la température sur les temps de cristallisation de l'iodate de fer pour a) $W=5$ , $[IO_3^-]=0,1M$ , $[AOT]=0,05M$ et b) $W=6$ , $[IO_3^-]=0,1M$ , $[AOT]=0,05M$ . L'isooctane est utilisé comme phase continue.....	76
Figure II-15 : Effet du nombre de micelles sur les temps de cristallisation à $W=6$ , $[IO_3^-]=0,1M$ . L'isooctane est utilisé comme phase continue et la température est maintenue à $80^\circ C$ .....	77
Figure II-16 : Effet de la longueur de la chaîne du solvant sur les temps de cristallisation pour une microémulsion à $W=6$ , $[IO_3^-]=0,1M$ , $[AOT]=0,05M$ . La température est maintenue à $80^\circ C$ .....	78
Figure II-17 : Effet de l'augmentation de $W$ (donc de la taille des micelles) sur les temps de cristallisation pour une microémulsion avec $[IO_3^-]=0,1M$ , $[AOT]=0,05M$ . L'isooctane est utilisé comme phase continue et la température est maintenue à $50^\circ C$ .....	79
Figure II-18 : Mécanisme de croissance proposé pour la formation des nanobâtonnets de $Fe(IO_3)_3$ dans le système (AOT/alcane/eau) .....	81
Figure III-1 : Structure de la molécule du Triton .....	84
Figure III-2 : Schéma d'une microémulsion inverse à base de Triton .....	87
Figure III-3 : Spectres DLS en intensité de solutions micellaires en eau, acide iodique et nitrate de fer pour $W=7$ , $[Triton]=0,2M$ , un rapport Triton:hexan-1-ol 1,5:0,8 (w/w) et le cyclohexane comme solvant organique. 91	

Figure III-4 : Evolution temporelle de la réponse HRS à température ambiante démontrant les cinétiques de croissance et de cristallisation <i>in-situ</i> de l'iodate de fer pour $W=7$ , $[\text{Triton}]=0,2\text{M}$ , $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$ , $[\text{Fe}^{3+}]=0,03\text{M}$ et le cyclohexane comme solvant organique. A, B, $\tau_c$ , $\tau_p$ sont décrits dans le texte .....	93
Figure III-5 : Une séquence typique des spectres DLS en intensité mesurés avant le mélange et à $t=5$ min, 30 min et 930 min après le mélange des microémulsions initiales.....	94
Figure III-6 : Une séquence typique de spectres DLS en intensité pour une microémulsion d'eau (sans réactifs) mesurés après agitation à $t=10$ , 60 et 6720 min après l'instant de mélange des 2 microémulsions initiales.....	94
Figure III-7 : Micrographes MET des échantillons A et B de la microémulsion pour $W=7$ , $[\text{Triton}]=0,2\text{M}$ ,.....	95
Figure III-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X de nanopoudres après centrifugation de la microémulsion réactive et correspondant aux échantillons A et B. Le diagramme de référence (C) (ICSD #154674) de l'iodate de fer est issu de la référence <sup>34</sup> .....	96
Figure III-9 : Evolution de la température de la solution micellaire d'eau en fonction du temps. La température qui déclenche la turbidité du système est $\sim 63^\circ\text{C}$ (atteinte après un temps de chauffage de $\sim 6$ min à $80^\circ\text{C}$ sur l'agitateur chauffant) .....	98
Figure III-10 : Spectres DLS en intensité mesurés à plusieurs instants pour la solution micellaire d'eau (à $t=0$ , $T=23^\circ\text{C}$ , à $t=60$ min et 210 min, $T = 80^\circ\text{C}$ ).....	99
Figure III-11 : Evolution temporelle du signal HRS pour une microémulsion avec $W=7$ , $[\text{Triton}]=0,2\text{M}$ , $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$ , $[\text{Fe}^{3+}]=0,03\text{M}$ . La température de la synthèse est fixée à $80^\circ\text{C}$ .....	100
Figure III-12 : Diagrammes de diffraction de rayons X de nanopoudres obtenues après centrifugation de la microémulsion réactive avec $W=7$ , $[\text{Triton}]=0,2\text{M}$ , $[\text{IO}_3^-]=0,1\text{M}$ et $[\text{Fe}^{3+}]=0,03\text{M}$ à une température de la synthèse fixée à $80^\circ\text{C}$ à $t > \tau_p$ et la micrographie MET correspondante.....	101
Figure III-13 : Micrographie MET après une période de vieillissement de 3 jours à $55^\circ\text{C}$ pour une microémulsion avec un temps de début de cristallisation $\tau_c$ égal à 35min.....	102
Figure III-14 : Spectres infrarouges (IRTF) avant et après lavage avec l'éthanol pour les nano-poudres synthétisés à température ambiante (gauche) et à $80^\circ\text{C}$ (droite).....	105
Figure III-15 : Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'influence de l'adsorption des molécules de Triton et de la température de synthèse. (A) et (B): avant et après lavage avec l'éthanol, respectivement. (C) et (D): avant et après lavage avec l'éthanol, respectivement pour une synthèse à $80^\circ\text{C}$ . (E): le diagramme de référence (ICSD#154674) de l'iodate de fer. <sup>34</sup> .....	106

Figure IV-1 : Evolution temporelle du signal HRS dans le surnageant des trois milieux .....	110
Figure IV-2 : Evolution temporelle du signal HRS dans le surnageant des trois milieux .....	111
Figure IV-3 : Représentation schématique de l'effet des ultrasons de forte intensité sur des agglomérats de particules .....	113
Figure IV-4 : Schéma représentatif d'une particule chargée négativement mise en solution .....	113
Figure IV-5 : Technique de mesure du potentiel zêta .....	115
Figure IV-6 : Distribution de taille typique en intensité pour des nanobâtonnets cristallisés de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ avant et après sonification.....	116
Figure IV-7 : Variation de potentiel zêta en fonction du pH pour les dispersions de nanobâtonnets cristallisés de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ dans NaCl à 0,001M.....	118
Figure IV-8 : Variation de la taille des nanoparticules amorphes après trois jours de décantation et du potentiel zêta en fonction du pH pour des dispersions contenant essentiellement des nanoparticules primaires amorphes d'iodate de fer dans NaCl à 0,001M.....	119
Figure IV-9 : Une séquence typique de spectres DLS en intensité à $t=17$ h, 46 h et 50 h après mélange des microémulsions initiales puis à $t=10$ min après l'ajout du TEOS et du $\text{NH}_4\text{OH}$ .....	124
Figure IV-10 : Spectres infrarouges de la poudre issue de $\text{ME}_A$ (droite) et une comparaison à un spectre de référence de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ (gauche) dans la gamme $800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ .....	125
Figure IV-11 : Comparaison des spectres IR de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ pour : (1) et (2), des nanoparticules primaires amorphes obtenues à partir d'une ME à base de Triton et d'AOT, respectivement (3) la poudre issue de $\text{ME}_A$ , (4) d'une poudre cristallisée obtenue à partir d'une ME à base de Triton, (5) d'une poudre cristallisée obtenue par voie hydrothermale et (6) d'une poudre cristallisée obtenue à partir d'une ME à base d'AOT .....	126
Figure IV-12 : (A), (B) et (C) : Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres obtenues de $\text{ME}_A$ et $\text{ME}_B$ avec le diagramme de référence (ICSD#154674) de l'iodate de fer, respectivement. Images TEM correspondantes de la poudre issue de $\text{ME}_A$ .....	126
Figure IV-13 : Comparaison des spectres IR pour (1) des poudres cristallisées obtenues par voie hydrothermale (2) des poudres issues de $\text{ME}_{\text{amb}}$ en milieu acide (3) des nanoparticules primaires amorphes à partir d'une ME à base de Triton et (4) des poudres issues de $\text{ME}_A$ en milieu basique .....	128
Figure IV-14 : Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X pour, (1) : Poudre obtenue de $\text{ME}_{\text{amb}}$ en milieu acide, (2) : Poudre obtenue de $\text{ME}_A$ en milieu basique, (3) : Le diagramme	

(ICSD#154674) de l'iodate de fer de référence. Image MET de la poudre obtenue de ME <sub>amb</sub> en milieu acide .....	129
--	-----



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Distances interatomiques (Å) dans la structure cristalline de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ .....	17
Tableau II-1: Temps de demi-réaction typiques de formation des molécules produits.....	62
Tableau II-2 : Pourcentages massiques de Fe, I et Na déterminés par spectrométrie de masse couplée à une torche plasma (ICP-MS) après ionisation de la poudre d'iodate de fer. L'échantillon a été préparé par : A) voie micellaire, B) co-précipitation et C) voie hydrothermale. D) Pourcentages massiques théoriques de Fe et I pour l'iodate de fer .....	64
Tableau II-3 : Influence de la température et de la composition des microémulsions (rapport molaire W, nature de la phase organique et concentrations en réactifs et tensioactifs) sur le temps de cristallisation $\tau_c$ .....	80
Tableau IV-1: Composition des deux solutions micellaires $\text{ME}_1$ et $\text{ME}_2$ .....	123
Tableau IV-2 : Composition des deux solutions micellaires $\text{ME}_1$ et $\text{ME}_2$ .....	128





## **BIBLIOGRAPHIE GENERALE**



**BIBLIOGRAPHIE GENERALE**

1. P. A. Franken, E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**, 118–119.
2. M. Sandrock, C. Pibel, F. Geiger and C. Foss Jr, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 2668–2673.
3. M. Braun, F. Bauer, T. Vogtmann, M. Schwoerer, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, **7**, 1699–1706.
4. E. Rosencher and B. Vinter, *Optoelectronique*, Dunod, 2002.
5. J. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. Pershan, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 1918–1939.
6. A. Smith, H. Duan, A. Mohs and S. Nie, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2008, **60**, 1226–1240.
7. P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.*, 2003, **22**, 47–52.
8. J. Johnson, H. Yan, R. Schaller, P. Petersen, P. Yang and R. Saykally, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 279–283.
9. S. Brasselet, V. Le Floch, F. Treussart, J. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert and A. Ibanez, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 207401.
10. R. Grange, T. Lanvin, C. Hsieh, Y. Pu and D. Psaltis, *Biomed. Opt. Express*, 2011, **2**, 2532–2539.
11. S. Wu, X. Zhao, Z. Zhang, H. Xie, Z. Tian, J. Peng, Z. Lu, D. Pang and Z. Xie, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 1062–1067.
12. C. Wang and M. Moffitt, *Langmuir*, 2004, **20**, 11784–11796.
13. J. Kloepper, R. Mielke, M. Wong, K. Neilson, G. Stucky and J. Nadeau, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2003, **69**, 4205.
14. J. Kloepper, R. Mielke and J. Nadeau, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2005, **71**, 2548.
15. C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A. Javier, H. Gaub, S. Sonja Stölzle, N. Fertig and W. Parak, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 331–338.
16. A. Derfus, W. Chan and S. Bhatia, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 11–18.
17. G. Patterson and D. Piston, *Biophys. J.*, 2000, **78**, 2159–2162.
18. B. Griffin, S. Adams and R. Tsien, *Science*, 1998, **281**, 269.
19. J. Extermann, L. Bonacina, E. Cuña, C. Kasparian, Y. Mugnier, T. Feurer and J. Wolf, *Opt. Express*, 2009, **17**, 15342–15349.

20. P. Pantazis, J. Maloney, D. Wu and S. Fraser, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2010, **107**, 14535.
21. B. Cohen, *Nature (London, U. K.)*, 2010, **467**, 407–408.
22. A. Kachynski, A. Kuzmin, M. Nyk, I. Roy and P. Prasad, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 10721–10724.
23. Y. Nakayama, P. Pauzauskie, A. Radenovic, R. Onorato, R. Saykally, J. Liphardt and P. Yang, *Nature (London, U. K.)*, 2007, **447**, 1098–1101.
24. C. Hsieh, R. Grange, Y. Pu and D. Psaltis, *Biomaterials*, 2010, **31**, 2272–2277.
25. L. Le Xuan, C. Zhou, A. Slablab, D. Chauvat, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoin, P. Villeval and J. Roch, *Small*, 2008, **4**, 1332–1336.
26. L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez and J. Wolf, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 2007, **87**, 399–403.
27. R. Le Dantec, Y. Mugnier, G. Djanta, L. Bonacina, J. Extermann, L. Badie, C. Joulaud, M. Germann, D. Rytz, J. Wolf *et al.*, *J. Phys. Chem. C*.
28. C. A. Cameron, *Dublin Quarterly Journal of Medical Science*, 1869, **47**, 354–358.
29. A. V. Endredy, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 1934, **217**, 53–61.
30. K. Nassau, J. W. Shiever and B. E. Prescott, *J. Solid State Chem.*, 1972, **7**, 186–204.
31. S. C. Abrahams, R. C. Sherwood, J. L. Bernstein and K. Nassau, *J. Solid State Chem.*, 1973, **7**, 205–212.
32. M. Jansen, *J. Solid State Chem.*, 1976, **17**, 1–6.
33. D. Phanon, A. Mosset and I. Gautier-Luneau, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 1123–1130.
34. C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, Y. Lambert and R. Le Dantec, *J. Alloys Compd.*, 2006, **416**, 261–264.
35. A. Hector, S. Henderson, W. Levason and M. Webster, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 2002, **628**, 198–202.
36. P. Douglas, A. Hector, W. Levason, M. Light, M. Matthews and M. Webster, *Z. A*, 2004, **630**, 479–483.
37. R. Sykora, K. Ok, P. Halasyamani and T. Albrecht-Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1951–1957.
38. R. Sykora, W. D.M. and T. Albrecht-Schmitt, *J. Solid State Chem.*, 2002, **166**, 442–448.
39. T. Shehee, R. Sykora, K. Ok, P. Halasyamani and T. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 457–462.
40. K. Ok and P. Halasyamani, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 2263–2271.

41. K. Ok and P. Halasyamani, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 5605–5607.
42. N. Ngo, K. Kalachnikova, Z. Assefa, R. Haire and R. Sykora, *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**, 3824–3830.
43. J. Ling, *Ph.D. thesis*, Auburn University, 2007.
44. X. Chen, W. Xiao, X. Chang and H. Zang, *J. Alloys Compd.*, 2004, **381**, 229–233.
45. X. Chen, H. Xue, X. Chang, H. Zang and W. Xiao, *J. Alloys Compd.*, 2005, **398**, 173–177.
46. X. Chen, X. Chang, H. Zang, Q. Wang and W. Xiao, *J. Alloys Compd.*, 2005, **396**, 255–259.
47. X. Liu, G. Li, Y. Hu, M. Yang, X. Kong, Z. Shi and S. Feng, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 2453–2457.
48. C. Sun, C. Hu, X. Xu and J. Mao, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 9581–9589.
49. D. Chandler, *Nature*, 2002, **417**, 491–491.
50. M. J. Rosen, *Surfactant and interfacial phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.
51. J. Israelachvili, D. Mitchell and B. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1976, **72**, 1525–1568.
52. J. Israelachvili, D. Mitchell and B. Ninham, *Biochim. Biophys. Acta*, 1977, **470**, 185–201.
53. D. Mitchell and B. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1981, **77**, 601–629.
54. J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London, 1985.
55. G. Guo, F. Gu, Z. Wang and H. Guo, *J. Cryst. Growth*, 2005, **277**, 631–635.
56. D. Han, H. Yang, C. Shen, X. Zhou and F. Wang, *Powder Technol.*, 2004, **147**, 113–116.
57. S. Andrade, S. Costa and R. Pansu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **226**, 260–268.
58. C. Kumar and D. Balasubramanian, *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, **74**, 64–70.
59. T. Hoar and J. Schulman, *Nature*, 1943, **152**, 102–103.
60. L. Qi, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2nd ed.; Somasundaran, P., Hubbard, A., Eds.; Taylor & Francis: London, 2006; pp 6183–6207.
61. S. Moulik and B. Paul, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1998, **78**, 99–195.
62. M. Pileni, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 6961–6973.
63. M. P. Pileni, *J. Exp. Nanosci.*, 2006, **1**, 13–27.

64. M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase, H. Kunieda, T. Schmeling, B. Faulhaber, M. Borkovec, H. Eicke, G. Busse, F. Eggers *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, **118**, 436–453.
65. P. A. Winsor, *Solvent properties of amphiphilic compounds*, Butterworth, London, 1954.
66. B. Paul and S. Moulik, *Curr. Sci.*, 2001, **80**, 990–1001.
67. A. Ganguli, T. Ahmad, S. Vaidya and J. Ahmed, *Pure Appl. Chem.*, 2008, **80**, 2451–2477.
68. P. Fletcher, A. Howe and B. Robinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1987, **83**, 985–1006.
69. M. Lopez-Quintela, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2003, **8**, 137–144.
70. M. de Dios, F. Barroso, C. Tojo and M. López-Quintela, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **333**, 741–748.
71. B. Cushing, V. Kolesnichenko and C. O'Connor, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 2004, **104**, 3893–3946.
72. P. D. I. Fletcher, B. H. Robinson, F. Bermejo-Barrera and D. G. Oakenfull, *In microemulsions*, Plenum Press : New York, 1982.
73. W. Sager, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1998, **3**, 276–283.
74. T. Jain, G. Cassin, J. Badiali and M. Pileni, *Langmuir*, 1996, **12**, 2408–2411.
75. I. Lisiecki, *Colloids Surf., A*, 2004, **250**, 499–507.
76. M. Dvolaitzky, R. Ober, C. Taupin, R. Anthore, X. Auvray, C. Petipas and C. Williams, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1983, **4**, 29–45.
77. R. Bagwe and K. Khilar, *Langmuir*, 1997, **13**, 6432–6438.
78. M. Lopez-Quintela, C. Tojo, M. Blanco, L. Garcia Rio and J. Leis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2004, **9**, 264–278.
79. C. Tojo, M. Blanco, F. Rivadulla and M. Lopez-Quintela, *Langmuir*, 1997, **13**, 1970–1977.
80. C. Tojo, M. Blanco and M. Lopez-Quintela, *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **235**, 688–691.
81. A. Kumar, S. Dwarakanath, J. Bruno, L. Stephenson, E. RESEARCH and D. C. C. I. C. E. R. LAB, 2004.
82. D. Han, H. Yang, C. Zhu and F. Wang, *Powder Technol.*, 2008, **185**, 286–290.
83. M. P. Pileni, *Langmuir*, 1997, **13**, 3266–3276.
84. M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 6961–6973.
85. I. Lisiecki, *colloids Surf., A*, 2004, **250**, 499–507.

86. I. L. L. Motte and M. Pilen, eds. *J. Dore and M.C. Bellisent-Funel, Hydrogen Bond Networks NATO publisher*, 1994, 447.
87. L. Qi, J. Ma, H. Cheng and Z. Zhao, *Colloids Surf., A*, 1996, **108**, 117–126.
88. B. Niemann, P. Veit, K. Sundmacher *et al.*, *Langmuir*, 2008, **24**, 4320–4328.
89. M. Pileni, *C. R. Chim.*, 2003, **6**, 965–978.
90. M. Pileni, B. Ninham, T. Gulik-Krzywicki, J. Tanori, I. Lisiecki and A. Filankembo, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 1999, **11**, 1358–1362.
91. M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius and G. Maire, *Colloids Surf.*, 1982, **5**, 209–225.
92. M. Pileni, *Langmuir*, 2001, **17**, 7476–7486.
93. D. Chen and S. Wu, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1354–1360.
94. J. M. Limin Qi and J. Shen, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **186**, 498–500.
95. A. Taleb, C. Petit and M. Pileni, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 950–959.
96. M. Pileni, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 145–150.
97. X. Zhang and K. Chan, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 451–459.
98. V. Chhabra, V. Pillai, B. Mishra, A. Morrone and D. Shah, *Langmuir*, 1995, **11**, 3307–3311.
99. M. Meyer, C. Wallberg, K. Kurihara and J. Fendler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 90–91.
100. M. Li and S. Mann, *Langmuir*, 2000, **16**, 7088–7094.
101. M. Niederberger and H. Colfen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 3271–3287.
102. P. Cozzoli, T. Pellegrino and L. Manna, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 1195–1208.
103. D. Zhang, L. Sun, J. Yin, C. Yan and R. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 8786–8790.
104. K. Cho, D. Talapin, W. Gaschler and C. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7140–7147.
105. L. Manna, E. Scher and A. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12700–12706.
106. S. Ahrenkiel, O. Micic, A. Miedaner, C. Curtis, J. Nedeljkovic and A. Nozik, *Nano Letters*, 2003, **3**, 833–837.
107. B. Liu, S. Yu, L. Li, F. Zhang, Q. Zhang, M. Yoshimura and P. Shen, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 2788–2792.
108. L. Qi, J. Ma, H. Cheng and Z. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 3460–3463.
109. L. Qi, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2006, 6183–6202.
110. X. L. Yuanhua Ding and R. Guo, *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**, 748–758.
111. Y. F. H. O. D. Kuang, A. Xu and H. Liu, *J. Cryst. Growth*, 2002, **244**, 379–383.



112. J. D. Hopwood and S. Mann, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1819–1828.
113. H. Colfen and S. Mann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 2350–2365.
114. M. Li and S. Mann, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**, 773–779.
115. L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, M. Li, J. Hopwood, A. Ashley and S. Mann, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 3526–3532.
116. J. Lemyre, S. Lamarre, A. Beaupré and A. Ritcey, *Langmuir*, 2011.
117. B. Tamamushi and N. Watanabe, *Colloid Polym. Sci.*, 1980, **258**, 174–178.
118. S. Abel, F. Sterpone, S. Bandyopadhyay and M. Marchi, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 19458–19466.
119. I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004, **110**, 49–74.
120. C. Kumar and D. Balasubramanian, *J. Colloid Interface Sci.*, 1979, **69**, 271–279.
121. W. Wang, X. Fu, J. Tang and L. Jiang, *Colloids Surf., A*, 1993, **81**, 177–180.
122. H. Miyamoto, R. Miyamoto, C. Guminski, M. Salomon, C. Balarew, E. Zagnit'ko, J. Eysseltova and J. Counioux, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2008, **37**, 933–1119.
123. D. Walsh and S. Mann, *Nature*, 1995, **377**, 320–323.
124. A. Filankembo and M. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 5865–5868.
125. M. Wu, D. Chen and T. Huang, *Langmuir*, 2001, **17**, 3877–3883.
126. A. Ramesh Kumar, G. Hota, A. Mehra and K. Khilar, *AIChE journal*, 2004, **50**, 1556–1567.
127. F. Rauscher, P. Veit and K. Sundmacher, *Colloids Surf., A*, 2005, **254**, 183–191.
128. M. Spirin, S. Brichkin and V. Razumov, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **326**, 117–120.
129. B. D. S. N. I. Ivanova, D. S. Rudelev and A. A. Chalykh, *Colloid J.*, 2001, **63**, 714–717.
130. M. Roth and R. Hempelmann, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 78–82.
131. H. Wang, E. Yan, E. Borguet and K. Eiseenthal, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **259**, 15–20.
132. J. Shan, J. Dadap, I. Stiopkin, G. Reider and T. Heinz, *Phys. Rev. A*, 2006, **73**, 023819.
133. F. Vance, B. Lemon, J. Ekhoﬀ and J. Hupp, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 1845–1848.
134. D. Petrov, B. Santos, G. Pereira and C. de Mello Donegá, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 5325–5334.
135. E. Shaviv and U. Banin, *ACS Nano*, 2010, **4**, 1529–1538.
136. Y. Pu, R. Grange, C. Hsieh and D. Psaltis, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 207402.
137. A. A. R. A. I. Gusev, *Nanocrystalline materials*, Cambridge International Science Publishing, 2004.

138. J. Zhang, B. Han, M. Liu, D. Liu, Z. Dong, J. Liu, D. Li, J. Wang, B. Dong, H. Zhao *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 3679–3683.
139. A. Kabalnov, B. Lindman, U. Olsson, L. Piculell, K. Thuresson and H. Wennerstrom, *Colloid Polym. Sci.*, 1996, **274**, 297–308.
140. H. Ingelsten, R. Bagwe, A. Palmqvist, M. Skoglundh, C. Svanberg, K. Holmberg and D. Shah, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **241**, 104–111.
141. S. Kantaria, G. Rees and M. Lawrence, *Int. J. Pharm.*, 2003, **250**, 65–83.
142. J. Israelachvili, *Colloids Surf., A*, 1994, **91**, 1–8.
143. J. Hopwood and S. Mann, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1819–1828.
144. J. Oshitani, I. Hatai, M. Yoshida and K. Gotoh, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 2008, **3**, 250–254.
145. S. Santra, R. Tapeç, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebard and W. Tan, *Langmuir*, 2001, **17**, 2900–2906.
146. T. A. P. Kaushika, S. Vaidyaa and A. Ganguli, *Colloids Surf., A*, 2007, **293**, 162–166.
147. J. Gu and Z. A. Schelly, *Langmuir*, 1997, **13**, 4251–4255.
148. M. J. Rosen, *Surfactant and interfacial phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.
149. S. Choi, S. Oh, S. Bae and S. Moon, *Korean J. Chem. Eng.*, 1999, **16**, 377–381.
150. E. R. M. Valiente, *Am. Chem. Soc.*, 1991, **95**, 3368.
151. D. B. C. Kumar, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1895.
152. R. J. Robson and E. A. Dennis, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1075–1087.
153. S. Yu, H. Cölfen and M. Antonietti, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 2937–2945.
154. M. Curri, A. Agostiano, L. Manna, M. Della Monica, M. Catalano, L. Chiavarone, V. Spagnolo and M. Lugarà, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 8391–8397.
155. Y. Yin and A. Alivisatos, *Nature (London, U. K.)*, 2004, **437**, 664–670.
156. K. K. X.M. Lin, C.M. Sorensen and G. Hadjipanayis, *Langmuir*, 1998, **14**, 7140–7146.
157. Y. Mugnier, L. Houf, M. El-Kass, R. Dantec, R. Hadji, B. Vincent, G. Djanta, L. Badie, C. Joulaud, J. Eschbach *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 23–30.
158. J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, Y. Mugnier, C. Galez, R. Le Dantec, P. Bourson, J. Kruger, O. Elmazria and P. Alnot, *Mater. Sci. Eng., C*, 2007, **27**, 1260–1264.
159. M. Ristic, S. Music and M. Ivanda, *J. Mol. Struct.*, 1999, **480**, 637–640.
160. M. Darbandi, R. Thomann and T. Nann, *Chemistry of materials*, 2005, **17**, 5720–5725.
161. Z. Shen, J. Chen, H. Zou and J. Yun, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **275**, 158–164.
162. W. Stober, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**, 62–69.

- 163. F. Arriagada and K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **211**, 210–220.
- 164. F. Grasset, R. Marchand, A. Marie, D. Fauchadour and F. Fajardie, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **299**, 726–732.
- 165. R. Bagwe, C. Yang, L. Hilliard and W. Tan, *Langmuir*, 2004, **20**, 8336–8342.
- 166. R. Aboofazeli, D. Barlow and M. Lawrence, *The AAPS Journal*, 2000, **2**, 1–10.
- 167. C. Vogt, M. Toprak, M. Muhammed, S. Laurent, J. Bridot and R. Muller, *Journal of nanoparticle research*, 2010, **12**, 1137–1147.
- 168. G. De, B. Karmakar and D. Ganguli, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 2289–2293.
- 169. B. Karmakar, G. De and D. Ganguli, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **272**, 119–126.

## **ANNEXES**



## ANNEXES

### Annexe A : Procédure ZFC/FC

#### Zero Field Cooling

Temp 300K --> 5K , 10K/min  
Measure step 5K  
Measurement field 4T

#### Zero Field Heating

Temp 5K --> 300K , 2K/min  
Measure step 1K  
Measurement field 4T

#### Field Cooling (5T)

Temp 300K --> 5K , 2K/min  
Measure step 1K  
Measurement field 4T

#### Measurement Hysteresis at 5K

0 --> 7T

7T--> -7T

-7T --> 0

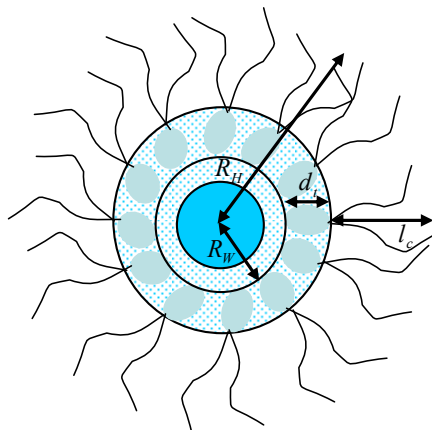
step:0.5T

#### Field Heating (5T)

Temp 5K --> 300K , 2K/min  
Measure step 1K  
Measurement field 4T

## Annexes B

La micelle se présente sous la forme d'une sphère avec différents constituants schématisés sur la Figure A-1



**Figure A-1 : Schéma représentatif d'une micelle à base d'AOT dans le système AOT/alcane/eau. Le centre de couleur bleu foncé correspond à l'eau « libre ». Le domaine pointillé correspond « liée ».  $R_H$  est le rayon hydrodynamique de la micelle,  $R_W$  le rayon de la partie polaire (le domaine occupé par les têtes polaires de l'AOT n'est pas pris en compte),  $d_t$  la taille de la tête polaire de l'AOT ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ),  $l_c$  la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'AOT ( $\sim 12 \text{ \AA}$ )**

Le rayon du réservoir d'eau dans les micelles à base d'AOT est :

$$R_W (nm) = 0.15W$$

avec  $W = \frac{[H_2O]}{[AOT]}$  le rapport des concentrations molaires entre eau et AOT.

### ▪ Comparaison entre la taille hydrodynamique expérimentale et théorique des micelles

La valeur expérimentale de la taille des micelles donnée par DLS correspond au diamètre hydrodynamique, c'est-à-dire, à  $2 \times R_H$ .

Pour les conditions expérimentales d'une microémulsion à  $W=6$ ,  $[AOT]=0,5M$ ,  $[IO_3^-]=0,3M$  et  $[Fe^{3+}]=0,1M$ , la valeur théorique de  $R_H$  est :

$$R_H = R_W + d_t + l_c = 0,9 + 0,5 + 1,2 = 2,6nm$$

ce qui correspond à une diamètre hydrodynamique de :

$$D_H = 2 \times R_H = 2 \times 2,6 = 5,2nm$$

Cette valeur est en bon accord avec les mesures expérimentales comprises entre 4 et 6 nm données par DLS.

#### ▪ Calcul du nombre de micelles dans 100 ml de microémulsion

Si on suppose que la micelle est sphérique, le volume de la partie polaire de la micelle est :

$$V_p = \frac{4}{3} \pi (R_p)^3$$

Avec  $R_p$  le rayon de la partie polaire de la micelle tel que  $R_p = R_w + d_t$  et soit  $R_p = 1,4nm$  et  $V_p = 11,5nm^3$

Pour les conditions micellaires choisies et un volume de 100 ml d'isooctane, la quantité d'eau ajoutée est  $V_{eau} = 5,4ml$ .

Si on considère que l'eau se repartie de façon uniforme et égale dans les cœurs des micelles, le nombre de micelles dans 100 ml de la microémulsion est :

$$N_{mic} = \frac{V_{eau}}{V_p} = \frac{5,4 \times 10^{21} nm^3}{11,5 nm^3} = 4,7 \times 10^{20} micelles / 100ml = 4,7 \times 10^{24} micelles / m^3$$

#### ▪ Calcul du nombre de molécules d'AOT par micelle ou nombre d'agrégation

Le nombre total de molécules d'AOT dans 100 ml est :

$$N_{AOT} = n_{AOT} \times N_A = 0,05 \times 6,022 \times 10^{23} = 3,01 \times 10^{22}$$

Avec  $n_{AOT}$  le nombre total de moles d'AOT dans 100 ml de microémulsion et  $N_A$  est le nombre d'Avogadro

Le nombre de molécules d'AOT par micelle est donc :

$$N_{agg} = \frac{N_{AOT}}{N_{mic}} = \frac{3,01 \times 10^{22}}{4,7 \times 10^{20}} = 64,06 \approx 64$$

#### ▪ Calcul du nombre de molécules d'eau par micelle

Le nombre total de molécules d'eau dans 100 ml de microémulsion est :

$$N_{H_2O} = n_{H_2O} \times N_A = 0,3 \times 6,022 \times 10^{23} = 1,8 \times 10^{23}$$



Avec  $n_{H_2O}$  le nombre de moles d'eau dans 100 ml. Le nombre de molécules d'eau par micelle est donc :

$$N_W = \frac{N_{H_2O}}{N_{mic}} = \frac{1,8 \times 10^{23}}{4,7 \times 10^{20}} = 382,9 \approx 383$$

Si on multiplie le nombre total de molécules d'eau par le volume d'une molécule d'eau ( $\sim 30 \text{ \AA}^3$ ), on tombe bien sur la valeur du volume polaire de la micelle soit  $V_p = 11,5 \text{ nm}^3$

Les molécules d'eau dans une micelle ne sont pas toutes libres. Deux à six molécules d'eau sont liées à la tête des groupements sulfonates  $\text{SO}_3^-$  de l'AOT.

Dans notre calcul, on suppose 4 molécules d'eau par  $\text{SO}_3^-$ . Le nombre de molécules d'eau liées par micelles est alors :

$$N_{W,liées} = N_{agg} \times N_W = 64 \times 4 = 256$$

et le nombre de molécules libres est donc :

$$N_{W,libres} = N_W - N_{W,liées} = 384 - 256 = 128$$

#### ▪ Calcul du nombre moyen d'ions dans une micelle ou nombre d'occupation moyen

Le nombre de moles de réactifs utilisé pour ces conditions sont :

$$n_{\text{IO}_3^-} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mole et } n_{\text{Fe}^{3+}} = 9 \times 10^{-5} \text{ mole}$$

C'est-à-dire un nombre total d'ions  $\text{IO}_3^-$  et  $\text{Fe}^{3+}$  de :

$$N_{\text{IO}_3^-} = 2,7 \times 10^{-4} \times N_A = 1,6 \times 10^{20} \text{ et } N_{\text{Fe}^{3+}} = 9 \times 10^{-5} \times N_A = 5,4 \times 10^{19}$$

Et donc un nombre d'ions par micelle de :

$$N_{\text{IO}_3^- / micelle} = \frac{N_{\text{IO}_3^-}}{N_{mic}} = \frac{1,6 \times 10^{20}}{4,7 \times 10^{20}} = 0,34 \text{ et } N_{\text{Fe}^{3+} / micelle} = \frac{N_{\text{Fe}^{3+}}}{N_{mic}} = \frac{5,4 \times 10^{19}}{4,7 \times 10^{20}} = 0,11$$

### **ANNEXE C : Diffusion de la lumière Hyper-Rayleigh (HRS)**

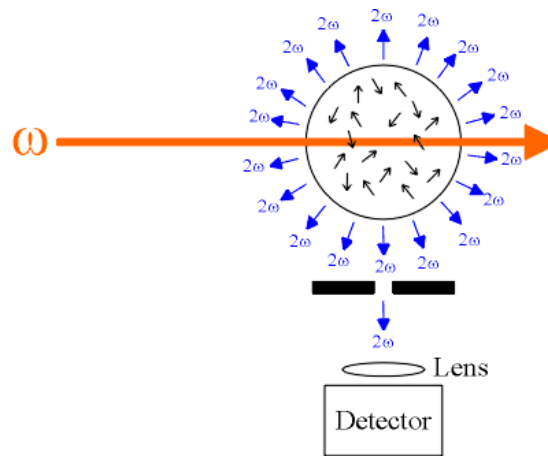
Initialement développée pour caractériser des molécules<sup>i</sup>, la diffusion Hyper-Rayleigh (acronyme anglais HRS pour *Hyper-Rayleigh Scattering*) devient depuis quelques années un moyen important pour déterminer les propriétés optiques non linéaire des matériaux en solution.<sup>ii</sup> Nous avons utilisé cette méthode pour réaliser un suivi in situ de la cristallisation

<sup>i</sup> K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett., Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 2980–2983

<sup>ii</sup> M. Jacobsohn, U. Banin, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 1–5

de l'iodate de fer en microémulsions. Cette technique non destructive vis à vis de notre processus de synthèse permet d'obtenir des informations quant à l'apparition des premières particules d'iodate de fer cristallisées. Cette méthode de caractérisation *in-situ* s'est avérée très utile pour étudier les cinétiques de cristallisation en fonction des conditions expérimentales.

De manière assez à similaire à la diffusion dynamique de lumière, le principe de cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière incohérente diffusée à  $2\omega$  (et non plus  $\omega$ ). Cette diffusion est générée par un faisceau laser intense de pulsation  $\omega$  dans une solution isotrope de molécules optiquement non-linéaires ou dans une suspension de nanoparticules en microémulsion en ce qui nous concerne (Figure A-2).



**Figure A-2: Principe de la diffusion Hyper-Rayleigh**

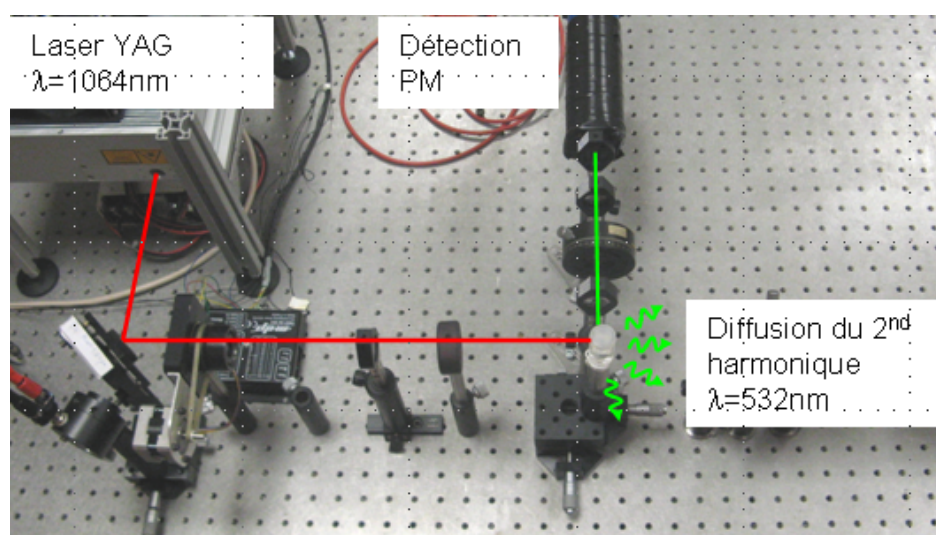
La diffusion Hyper-Rayleigh a été observée pour la première fois en 1965 par Terhune et al.,<sup>iii</sup> puis la technique a été développée dans les années suivantes. L'intensité de la lumière diffusée à la longueur d'onde de second harmonique  $2\omega$  peut s'écrire pour une suspension de nanocristaux comme :

$$I_{2\omega} = G \left( N_s F_s \langle \beta_s^2 \rangle + N_{nc} T_{nc} \langle \beta_{nc}^2 \rangle \right) I_{\omega}^2$$

Où  $G$  est une constante expérimentale prenant en compte la sensibilité du système de détection à  $2\omega$  ainsi que la géométrie du système optique.  $I_{\omega}^2$  est l'intensité du champ fondamental,  $N_{nc}$  correspond au nombre de nanocristaux par unité de volume et  $\langle \beta_{nc}^2 \rangle$  représente le module de l'hyperpolarisabilité quadratique des nanocristaux après moyennage

<sup>iii</sup> R.W. Terhune, P.D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, 1965, **14**, 681–684

sur toutes les orientations possibles. Les indices  $S$  et  $nc$  correspondent respectivement au solvant et aux nanocristaux. Les facteurs de champ locaux  $F_S$  et de réduction de champ  $T_{nc}$  dans les nanocristaux ne seront pas exploités par la suite. Ces facteurs sont utiles si l'on souhaite déterminer de manière quantitative la réponse optique non-linéaire de nanomatériaux ce qui ne fait pas l'objet de ce travail. De plus nous avons vérifié qu'aucune réponse n'était détectable pour des microémulsions d'eau pure ou avant mélange des microémulsions initiales de réactifs de telle sorte que la contribution du solvant est tout le temps négligée par la suite. Enfin, il est à noter que toutes nos expériences ont été menées avec un champ incident polarisé linéairement et sans sélection de polarisation pour la détection des ondes à la fréquence de second harmonique.

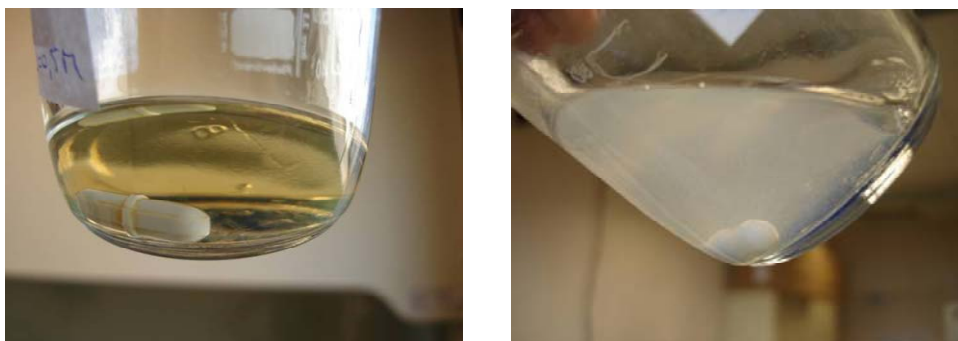


**Figure A-3 : Banc optique de la diffusion Hyper-Rayleigh (HRS)**

La Figure A-3 présente le montage expérimental développé au laboratoire SYMME. Les mesures de diffusion Hyper-Rayleigh HRS ont été réalisées avec un laser Nd:YAG (Wedge HB, Bright Solutions) pulsé à une longueur d'onde de 1064 nm et une largeur d'impulsion inférieure à 1,5 ns. Parmi les caractéristiques du faisceau incident, l'énergie par impulsion est fixée à environ 1 mJ et le taux de répétition à 1 kHz. Le faisceau émis est d'abord filtré dans le domaine visible pour éliminer toute lumière indésirable de second harmonique générée avant la cellule de mesure. Il est ensuite focalisé dans une cellule de verre standard par une lentille de focale 20 cm. Le signal HRS collecté à un angle de  $90^\circ$  par une lentille d'ouverture numérique de 0,13 est extrait de la lumière diffusée en infrarouge par un filtre coloré passe-bas suivi d'un filtre interférentiel à 532 nm (de bande passante 10 nm) placé devant un photomultiplicateur. Un intégrateur (ou lissage) Boxcar a été utilisé pour moyenner le signal

HRS sur plus de 1000 impulsions. Nous avons vérifié aussi que les signaux mesurés ne comportaient pas un fond de fluorescence en remplaçant les filtres par un monochromateur (DK480, Spectral Produits). Seul un pic à 532 nm a été détecté.

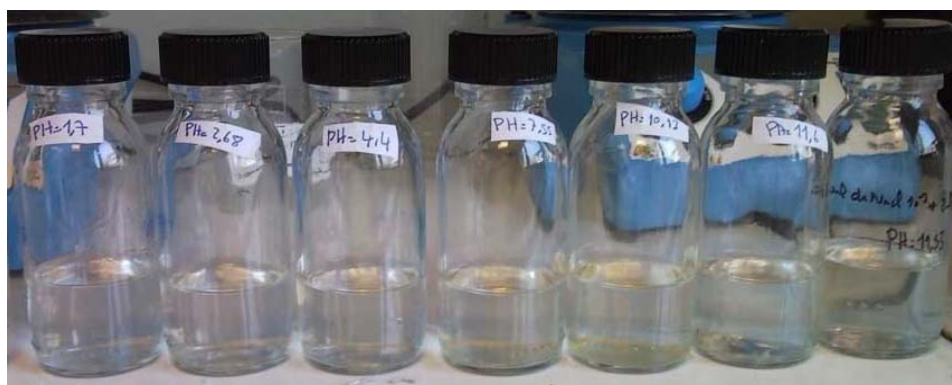
## **Annexe D**



**Figure A-4 : Photographies d'une solution micellaire transparente de nitrate de fer (gauche) et turbide de l'acide iodique (droite)**



**Figure A-5 : Photographies après quelques heures de décantation des dispersions de nanobâtonnets cristallisés dans NaCl à 0,001M à différents pH**



**Figure A-6 : Photographies prises après trois jours de décantation des dispersions de nanoparticules primaires amorphes dans NaCl à 0.001M à différents pH**



## Résumé :

Le développement de nanomatériaux à propriétés optiques et fonctionnalisés pour un marquage spécifique est en plein essor dans le domaine de l'imagerie biologique. Parmi les agents de contraste exogènes déjà utilisés, les marqueurs fluorescents tels que les nanocristaux semi-conducteurs (CdSe/ZnS,...) et les molécules organiques naturelles (GFP,...) ou synthétiques (fluorescéine,...) souffrent respectivement de clignotements (blinking) et de photo-blanchiment (bleaching) c'est-à-dire d'une faible tenue au rayonnement lumineux incident. Récemment, la microscopie de Génération de Second Harmonique (GSH) à partir de structures non-centrosymétriques de certains matériaux ou molécules optiquement non linéaires (ONL), s'est révélée un outil particulièrement prometteur. Les inconvénients du clignotement et du photo-blanchiment sont en effet absents pour le processus non linéaire de GSH. De plus, le principe de fonctionnement des marqueurs ONL repose sur un processus non résonant, contrairement aux marqueurs fluorescents, ce qui est un avantage décisif pour le choix de la longueur d'onde d'excitation des nanosondes. Pour des illuminations dans le proche infrarouge, cela permet de limiter l'énergie déposée dans le milieu biologique, d'augmenter la profondeur d'imagerie et enfin de bien séparer spectralement les signaux des marqueurs ONL de l'auto-fluorescence naturelle de certains échantillons.

Notre objectif, dans ce contexte, était la synthèse et la caractérisation de nouvelles nanosondes ONL de forme sphérique et de taille inférieure à 100 nm. Le matériau de structure cristalline non centrosymétrique retenu est l'iodate de fer ( $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ ) car ses éléments chimiques sont peu toxiques et que ses propriétés paramagnétiques peuvent également donner un contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM) ce qui est potentiellement intéressant par rapport à d'autres cristaux ONL tels que  $\text{ZnO}$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  et KTP.

D'un point de vue synthèse, les microémulsions inverses sont bien référencées dans la littérature pour leur rôle de gabarit permettant un bon contrôle de la taille et de la morphologie des nanomatériaux obtenus par co-précipitation. Dans ce travail, les nano-réacteurs ont été préparés à partir des systèmes AOT/alcane/eau et Triton/1-hexanol/cyclohexane/eau. De manière très originale et pratique, le développement d'un banc optique de diffusion Hyper-Rayleigh (HRS) a permis de suivre in-situ et en temps réel les cinétiques de cristallisation des nanoparticules de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  en fonction de conditions expérimentales variables. Les mécanismes de croissance et de cristallisation des nano-bâtonnets de  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  ont été élucidés en combinant d'autres techniques physico-chimiques usuelles comme la diffraction des rayons X, la diffusion dynamique de la lumière et la microscopie électronique en transmission. Nous avons démontré que la température et la nature du tensioactif influencent les forces d'interaction à l'interface organique-inorganique ce qui permet, pour certaines conditions expérimentales, de réduire la taille et la polydispersité des nanocristaux en fin de processus. Toutefois, avant d'envisager l'utilisation de ces derniers en tant que marqueurs optiques spécifiques, il est nécessaire d'encapsuler ces nanocristaux en raison de la faible stabilité du composé aux pH physiologiques. Les premiers essais de stabilisation en microémulsions par une couche de silice ont permis d'obtenir des nanoparticules de taille ~ 10 nm avec une forte réponse ONL. La caractérisation complète et la fonctionnalisation de ces nanostructures ainsi qu'une optimisation des interactions à l'interface particules – films de tensioactifs constituent les perspectives de ce travail.

**Mots-clés :** Synthèse en microémulsions, Ncs d'iodate de fer, Optique non-linéaire, HRS, Cinétique de cristallisation, Encapsulation, Paramètres de maille

## Abstract:

The development of functionalized nanomaterials with optical properties for a site-specific labeling or conjugation has undergone a rapid growth in the biological imaging field. Among the exogenous contrast agents which are already used, fluorescent nanocrystals such as semi-conductor (CdSe / ZnS, ...) and natural organic molecules (GFP, ...) or synthetic molecules (fluorescein, ...) suffer from blinking and photobleaching, respectively. Recently, Second Harmonic Generation (SHG) from acentric structures of some Non-Linear Optical (NLO) materials or organic molecules appeared to be particularly promising. Indeed, the major disadvantages of blinking and photobleaching are absent in the SHG process. Additionally, imaging of NLO probes is based on a non-resonant process, contrary to traditional fluorescent probes, which is key in terms of excitation wavelength. Near infrared illumination can limit the energy deposited in the biological tissues, increase the imaging depth and, finally, the SHG signal can be more readily spectrally resolved from the natural auto-fluorescence.

The main objectives of this thesis were the synthesis and characterization of new NLO nanoprobe with a spherical shape and a size lower than 100 nm. The non-centrosymmetric material of interest is iron iodate ( $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ ). Its chemical elements are non toxic and its paramagnetic response may also provide a contrast in Magnetic Resonance Imaging (MRI) which is not the case of the other NLO crystals such as  $\text{ZnO}$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  and KTP.

From a synthesis point of view, reverse microemulsions are well documented in the literature as good templates for the size and shape control of nanomaterials obtained by a coprecipitation reaction. In this work, nanoreactors were prepared from the AOT/alkane/water and Triton/1-hexanol /cyclohexane/water systems. A very original and convenient setup based on the Hyper-Rayleigh Scattering (HRS) was implemented so that the real-time crystallization kinetics of the growing acentric iron iodate nanocrystals in microemulsions could be measured according to different experimental conditions. We demonstrate that HRS is a fast, valuable and nondestructive alternative to probe in-situ the crystallization and growth dynamics of  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  nanorods whereas the growth mechanism was elucidated by a combination of Dynamic Light Scattering, X-ray diffraction and Transmission Electron Microscopy experiments. The binding interaction between surfactant molecules and colloidal particles was studied as a function of the synthesis temperature as well as the surfactant nature. In some experimental conditions the size and polydispersity of the final nanorods can be thus reduced. However, the use of iron iodate as specific NLO optical probes is so far restricted due to its low stability at physiological pH. Preliminary encapsulation tests by a thin silica-coating in reverse microemulsions show the presence of ~ 10 nm nanoparticles with a strong NLO response. The complete characterization and functionalization of these nanostructures as well as the optimization of the binding interactions at the organic-inorganic interface are the prospects of this work.

**Key words :** Microemulsions synthesis, Iron iodate Ncs, Non-linear optics, HRS, Crystallization Kinetics, Encapsulation, Cell parameters

